ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 FÉVRIER 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques pour une cheminée déversante avec influence de la hauteur de chute dans le cas d'une turbine avec régulateur.* Note de M. **Léopold Escande.**

Méthode pour l'étude des manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximum pour une cheminée d'équilibre à étranglement associée au fonctionnement des turbines avec régulateur.

Dans un travail précédent (1), nous avons étudié les manœuvres rythmiques les plus dangereuses dans le cas d'une chambre d'équilibre déversante en négligeant l'influence des variations de la hauteur de chute due aux oscillations du plan d'eau.

Dans une Note plus récente (2), nous avons tenu compte de cet élément en supposant que les manœuvres correspondent à l'ouverture ou à la fermeture d'un orifice de section constante.

Nous envisageons aujourd'hui le cas d'un groupe dont le régulateur intervient pour maintenir la puissance hydraulique constante, comme la puissance électrique, ce qui se traduit par la relation suivante entre grandeurs relatives, avec les notations déjà utilisées (2) :

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{U}{U_0} = u = \frac{H_0}{H_0 + P_0 + Z} \# 1 - \frac{Z + P_0}{H_0} = 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0},$$

on en déduit

$$\frac{1}{2\pi}\frac{du}{dt'} = -\frac{v}{h_0}.$$

ainsi que la forme prise par les équations générales :

$$v\frac{dv}{dz} - \frac{v}{h_0} + z \pm p = 0,$$

$$w = v + 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0},$$

$$p = p_0 w^2 = p_0\left(v + 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0}\right)^2.$$

Nous conservons les mêmes hypothèses et nous considérons la même succession de manœuvres que dans nos études précédentes.

1. A l'instant initial, le débit des turbines est nul et le déversement s'achève. w étant négatif, les équations deviennent

$$v\frac{dv}{dz}+z-p=0,$$
$$w=v,\qquad p=p_0w^2=p_0v^2.$$

La courbe (z, v) part du point $A_0(a, 0)$ de l'axe Oz. a désignant la cote du seuil déversant en grandeur relative. En A_0 la tangente est verticale et le centre de courbure est à l'origine des coordonnées.

La courbure (z, v) se construit au moyen de la parabole P d'équation

$$z=p_0v^2.$$

En A_1, point d'intersection de la courbe (z, v) et de la parabole P, la tangente est horizontale, les vitesses v et w sont maxima en valeur absolue.

2. L'appel des turbines se produit instantanément et les équations deviennent

$$v\frac{dv}{dz}-\frac{v}{h_0}+z-p=0\qquad\text{ou}\qquad\frac{dv}{dz}=-\frac{-\frac{v}{h_0}+z-p}{v},$$
$$w=v+1-\frac{z}{h_0}-\frac{p_0}{h_0},$$
$$p=p_0w^2=p_0\left(v+1-\frac{z}{h_0}-\frac{p_0}{h_0}\right)^2.$$

Le point de fonctionnement saute en A'_1 de coordonnées

$$z'_1=z_1,\qquad v'_1=v_1-1+\frac{z_1}{h_0}+\frac{p_0}{h_0},$$

où la normale à la courbe (z, v) est parallèle à la droite Δ' d'équation $v=2h_0z$.

Le rayon de courbure en A'_1 est

$$\rho'_1=\frac{|v'_1|}{h_0^3}(h_0^2+1)^{\frac{3}{2}}.$$

La construction de la normale en un point M de la courbe (z, v) au-delà de A'_1 utilise un calque sur lequel sont tracés les axes rectangulaires $v'O'z'$ et deux branches de parabole :

P' d'équation $z'=p_0v'^2$;

— P' d'équation $z'=-p_0v'^2$.

On trace sur le graphique la droite Δ d'équation

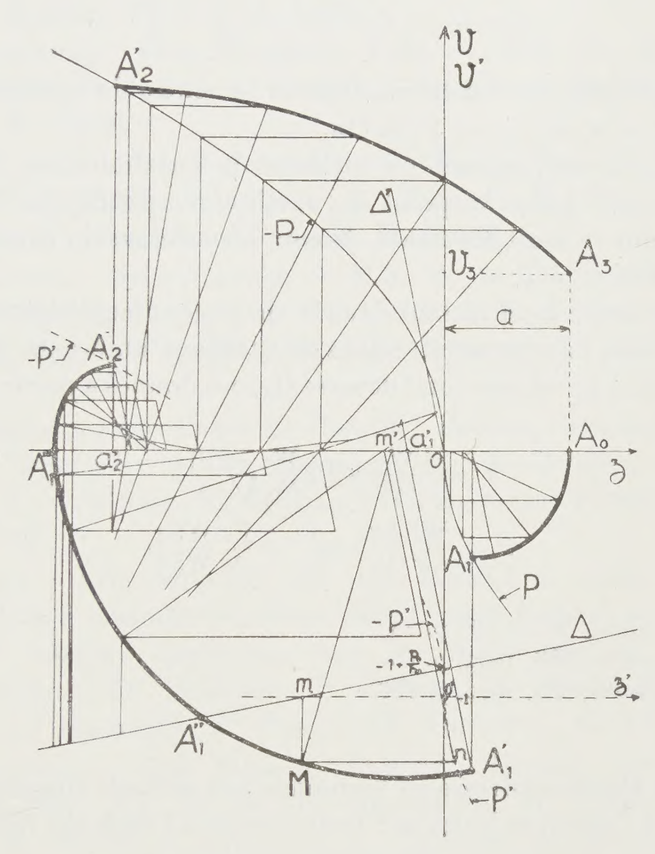
$$v=-1+\frac{z}{h_0}+\frac{p_0}{h_0}.$$

Cette droite est normale à Δ' quand les systèmes zOv et $z'O'v'$ sont parallèles.

La normale Mm' en M s'obtient par la construction suivante :

— On superpose le calque au graphique, les axes Ov et $O'v'$ étant confondus et l'axe $O'z'$ passant par l'intersection m de la droite Δ et de la verticale de M.

— L'horizontale de M coupe alors P' en n et la parallèle nn' à Δ' rencontre Oz au point m'.



La courbe (z, v) rencontre la droite Δ au point A''_1 ou w et p sont nuls.

Au-dessus de A''_1, w devient positif et l'équation des forces vives s'écrit

$$v\frac{dv}{dz} - \frac{v}{h_0} + z + p = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz} = -\frac{-\dfrac{v}{h_0} + z + p}{v}.$$

La parabole utilisée sur le calque est maintenant — P'.

La courbe (z, v) coupe l'axe des z au point A'''_1 où la tangente est verticale. Elle s'élève jusqu'à l'instant t_2 où elle rencontre la parabole — P' en un point A_2 où la tangente est parallèle à Δ : en A_2 la vitesse w est maximum et la fermeture complète instantanée du débit de la turbine intervient.

3. Les équations deviennent

$$v\frac{dv}{dz}+z+p=0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz}=-\frac{z+p}{v},$$

$$w=v \qquad p=p_0 w^2=p_0 v^2.$$

Le point de fonctionnement saute de $A_2(z_2, v_2)$ en A'_2 de coordonnées

$$z'_2=z_2, \qquad v'_2=v_2+1-\frac{z_2}{h_0}-\frac{p_0}{h_0}.$$

En ce point la tangente est horizontale et le centre de courbure se confond avec la projection a'_2 de A'_2 sur l'axe Oz.

La construction se poursuit en utilisant la parabole des normales $-P$ d'équation $z=p_0 v^2$ jusqu'au point $A_3(a, v_3)$ correspondant à l'instant où le plan d'eau atteint le seuil déversant de cote a au-dessus du niveau statique en grandeur relative.

Le débit qui arrive à cet instant dans la cheminée d'équilibre est $Q_3=v_3 Q_0$.

4. Comme nous l'avons montré dans nos travaux antérieurs ([3]), la durée θ du déversement et le volume total déversé Ω_d sont donnés à partir de $Q_3=fW_3$ par les formules

$$\theta=\frac{LW_0}{g\sqrt{AP_0}}\operatorname{arctg}\frac{W_3}{W_0}\sqrt{\frac{P_0}{A}},$$

$$\Omega_d=\frac{W_0^2}{2g}\frac{Lf}{P_0}\operatorname{Log}\left[1+\frac{P_0}{A}\frac{W_3^2}{W_0^2}\right].$$

([1]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 837.
([2]) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 501.
([3]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 338.

M. **Raymond Poisson** adresse en hommage une série de tirages à part de ses travaux et deux Ouvrages intitulés : *Contribution à l'étude des Hémiptères aquatiques* et *Faune de France*. 61 : *Hétéroptères aquatiques*.

DÉSIGNATIONS.

M. **Léon Binet** est désigné pour représenter l'Académie aux cérémonies qui auront lieu à Pavie, du 2 au 7 mai 1959, en mémoire de **Lazzaro Spallanzani**.

COMMISSIONS.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1959, ouvert en la séance du 26 janvier, est clos en celle du 2 février.

53 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. Mathématiques : *Prix Carrière, médaille Émile Picard.* — MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier, G. Darmois, M. Fréchet.

II. Mécanique : *Prix Montyon, Boileau, Arthur du Fay.* — MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

III. Astronomie : *Prix Benjamin Valz.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Fayet, P. Montel, A. Pérard, A. Danjon, J. Baillaud, A. Couder, G. Darmois, P. Tardi.

IV. Géographie : *Prix Tchihatchef.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, A. Pérard, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard.

V. Navigation : *Prix Plumey.* — MM. M. de Broglie, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, H. Beghin, D. Cot, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard.

VI. Physique : *Prix Henri de Parville, Pierson-Perrin.* — MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, Ch. Mauguin, C. Gutton, J. Cabannes, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, N....

VII. Chimie : *Prix Montyon des Arts insalubres, Jecker, L. La Caze, fondation Cahours, médaille Berthelot, prix Rochat-Juliard, prix en hommage aux savants français assassinés par les Allemands en* 1940-1945. — MM. G. Bertrand, M. Delépine, P. Lebeau, J. Duclaux, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron.

VIII. Géologie : *Prix Delesse, André-C. Bonnet, fonds des Jeunes géologues.* — MM. Ch. Jacob, F. Grandjean, R. Courrier, P. Fallot, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, G. Delépine, L. Moret, Jean Wyart.

IX. Physique du Globe : *Fondation Fernand Holweck.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, A. Pérard, R. Courrier, J. Cabannes, G. Darrieus, G. Ribaud, P. Tardi, A. Léauté.

X. Botanique : *Prix Montagne, Foulon, Auguste Chevalier.* — MM. G. Bertrand, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier, L. Plantefol, R. Gautheret.

XI. Zoologie : *Prix Pouchard.* — MM. P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Chr. Champy, N....

XII. Économie rurale : *Prix Paul Marguerite de la Charlonie, Nicolas Zvorikine, Foulon.* — MM. G. Bertrand, R. Souèges, R. Courrier,

R. Heim, M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine.

XIII. Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon, Bréant, Chaussier, Bellion, Lannelongue.* — MM. P. Portier, E. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy, F. de Gaudart d'Allaines.

XIV. Cancer et Tuberculose : *Prix Bariot-Faynot, fondation Roy-Vaucouloux.* — MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy.

XV. Physiologie : *Prix Montyon, fondation du Docteur et de Madame Peyré.* — MM. P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain, R. Fabre.

XVI. Statistique : *Prix Montyon.* — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, G. Darmois, R. Brard.

XVII. Histoire et Philosophie des sciences : *Prix Binoux.* — MM. M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, L. Fage, R. Courrier, R. Heim, René Garnier.

XVIII. Ouvrages de sciences : *Prix Henri de Parville.* — MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. G. Ribaud, L. Fage, A. Pérard.

XIX. *Médailles Lavoisier, Henri Poincaré.* — MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier.

XX. *Prix Henri Becquerel, Charles-Louis de Saulses de Freycinet, Louis Bonneau, d'Aumale, Berthault, fonds des Laboratoires, Doistau-Émile Blutet, fondation Richard, fonds des Bourses, fonds d'Assistance.* — MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, G. Bertrand.

XXI. *Prix Petit d'Ormoy* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, P. Chevenard, G. Ribaud.

XXII. *Prix Ernest Dechelle* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, A. Pérard, J. Cabannes, G. Ribaud.

XXIII. *Prix fondé par l'État* (Grand prix des sciences chimiques et naturelles). — Le Secrétaire perpétuel et les Membres de la Division des sciences chimiques et naturelles; les Membres libres, non résidants ou industriels considérés comme appartenant à cette division : MM. E. Sergent, G. Ramon, L. Hackspill, P. Bouin, A. Portevin, P. Chevenard, J. Tréfouël, A. Lacassagne, E. Guyénot, R. Perrin, A. Vandel, G. Delépine, L. Moret.

XXIV. *Prix Jérôme Ponti* (Sciences chimiques et naturelles). —

MM. M. Delépine, Ch. Jacob, P. Lebeau, L. Fage, L. Binet, A. Portevin, R. Courrier, R. Heim.

XXV. *Prix Général Muteau* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. G. Bertrand, M. Delépine, Ch. Jacob, L. Fage, L. Binet, A. Portevin, R. Souèges, R. Courrier.

XXVI. *Prix Marie-Guido Triossi* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. M. Delépine, Ch. Jacob, L. Fage, L. Binet, A. Portevin, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim.

XXVII. *Prix Lallemand.* — MM. P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, G. Guillain, Chr. Champy, F. de Gaudart d'Allaines.

XXVIII. *Prix Serres.* — MM. P. Portier, É. Roubaud, L. Fage, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, P.-P. Grassé, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy.

XXIX. *Prix Jean-Jacques Berger.* — MM. G. Bertrand, Ch. Maurain, L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, L. Fage, A. Portevin, A. Pérard, R. Courrier.

XXX. *Prix Henry Wilde.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, A. de Gramont, L. de Broglie, G. Fayet, É.-G. Barrillon, A. Portevin, R. Courrier, J. Cabannes.

XXXI. *Prix Albert Ier de Monaco.* — MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

XXXII. *Prix Laura Mounier de Saridakis.* — MM. A. Portevin, L. de Broglie, R. Courrier; J. Cabannes, G. Ribaud; G. Bertrand, P. Lebeau; P. Portier, L. Binet.

XXXIII. *Prix du Docteur et de Madame Henri Labbé.* — MM. G. Bertrand, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, Chr. Champy, R. Fabre.

XXXIV. *Fondation Jaffé.* — MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon; L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée :

1° de la seconde assemblée du **Contamination by Extra-Terrestrial Exploration** (**Cetex**) qui aura lieu à La Haye, les 9 et 10 mars 1959;

2° de la seconde assemblée que le **Comittee of Space Research** tiendra à La Haye du 12 au 14 mars 1959;

3° du **VIe Congrès international de l'assemblée pour l'étude du quaternaire** (**Inqua**), qui aura lieu à Varsovie et Cracovie en 1961.

Le Bureau scientifique de l' **Ambassade de France a Londres**, adresse une liste de bourses offertes aux chercheurs français par divers établissements anglais.

Le Conseil national des recherches scientifiques de Rome, signale que le prix Christophe Colomb, de 5 000 000 de lires sera décerné à des travaux relatifs aux Télécommunications et invite l'Académie à présenter avant le 30 juin, les suggestions qu'elle jugerait utiles.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Colloques nationaux du Centre national de la recherche scientifique. *Colloque national de magnétisme, commémoratif de l'œuvre de Pierre Weiss.*

ARITHMÉTIQUE. — *Nombre de solutions de l'équation et de l'inéquation diophantiennes linéaires à trois inconnues* [1]. Note de M. **Eugène Ehrhart**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

On ramène $(X/a)+(Y/b)+(Z/c)<n$ au cas $n=1$ (a, b, c, n entiers positifs). Si a, b, c sont premiers deux à deux, on désigne par r', r les restes de la division par excès et par défaut de n par abc; on exprime le nombre $N_{0,n}$ de solutions en entiers positifs *ou nuls* de $aX+bY+cZ=n$ par $N_{0,r'}$, ou aussi par le nombre N_r de solutions en entiers positifs de $aX+bY+cZ=r$.

Lemme 1. — *Soient a, b, c premiers deux à deux, r, r' des entiers et p, p' les nombres de solutions de $aX+bY+cZ=r$, $aX+bY+cZ=r'$ telles que l'une au moins des inconnues soit nulle (les autres étant des entiers positifs ou nuls). $r+r'=abc$ entraîne $p+p'=a+b+c$.*

Le plan $aX+bY+cZ=r$ est coupé par OX, OY, OZ en A, B, C et par les droites ($Y=0$, $Z=ab$), ($X=0$, $Z=ab$) en A', B'. a, b, c étant premiers deux à deux, les côtés des triangles ABC, A'B'C' sont des droites réticulaires et p, p' sont les nombres de leurs points entiers périphériques. Le vecteur joignant deux points entiers consécutifs de AA' a pour composantes $(c, 0, -a)$. La projection de AA' sur OX a pour longueur bc. La mesure *réticulaire* de AA' est donc b. De même les mesures réticulaires de BB' et de AB + B'A' sont a et c. On en déduit que $p+p'=a+b+c$.

Lemme 2. — *Soient a, b, c premiers deux à deux et q, r le quotient et le reste de la division de l'entier D par abc. Les nombres p_D, p_r des solutions de $aX+bY+cZ=D$, $aX+bY+cZ=r$ telles que l'une au moins des inconnues soit nulle (les autres étant des entiers positifs ou nuls) sont liés par*

$$p_D=p_r+q(a+b+c).$$

OX, OY, OZ coupent le plan $aX + bY + cZ = D$ en A, B, C. Le plan $z = qab$ coupe AC, BC en A′, B′. p_D et p_r sont les nombres de points entiers périphériques des triangles ABC et A′B′C′. AA′, BB′ et AB — A′B′ ont pour mesures réticulaires qb, qa et qc. D'où $p_D - p_r = qa + qb + qc$.

THÉORÈME 1. — *Soient a, b, c des entiers premiers deux à deux, q le quotient par excès de la division de l'entier n par abc et r son reste. Le nombre $N_{0,n}$ de solutions en entiers positifs ou nuls de $aX + bY + cZ = n$ est lié au nombre N_r de solutions en entiers positifs de $aX + bY + cZ = r$ par*

$$N_{0,n} = N_r + \frac{q}{2}(n - r + a + b + c); \tag{1}$$

en particulier si, sans être nul, $r < a + b + c$

$$N_{0,n} = \frac{q}{2}(n - r + a + b + c).$$

Si $r = 0$ il faut remplacer N_r par 1 (²).

1° $r = 0$. — Le nombre de points entiers périphériques du triangle découpé par les plans de coordonnées dans le plan $aX + bY + cZ = qabc$ est $p = q(a + b + c)$. Or $N_{0,qabc} = N_{qabc} + p$. Mais d'après la formule (3) de la Note 18 $N_{qabc} = 1 + (1/2)(qabc - a - b - c)$. Donc $N_{0,qabc} = 1 + (q/2)(qabc + a + b + c)$.

2° *Cas général.* — Soit q' le quotient par défaut de n par abc et r' son reste et soient p_n, p_r, $p_{r'}$ les nombres de solutions de $aX + bY + cZ = K$ telles que l'une au moins des inconnues soit nulle (les autres étant des entiers positifs ou nuls) quand K prend respectivement les valeurs n, r, r'. D'après (1) de la Note 18

$$N_{0,n} = N_n + p_n = N_{r'} + \frac{q'}{2}(q'abc + 2r' - a - b - c) + p_n.$$

Pour montrer que

$$N_{0,n} = N_r + \frac{q' + 1}{2}(q'abc + r' - r + a + b + c),$$

il faut donc prouver que

$$N_r - N_{r'} = p_n + \frac{q'}{2}(r + r' - 2a - 2b - 2c) - \frac{1}{2}(q'abc + r' - r + a + b + c),$$

ou, en tenant compte de $r + r' = abc$ et de $p_n = p_{r'} + q'(a + b + c)$, fourni par le lemme 2,

$$N_r - N_{r'} = p_{r'} + \frac{1}{2}(r' - r - a - b - c). \tag{2}$$

Mais $\Delta_{r'} = \Delta_r$ (Note 18, théorème 2) donne

$$N_{r'} + \frac{p_{r'}}{2} - \frac{r'^2}{2abc} = N_r + \frac{p_r}{2} - \frac{r^2}{2abc},$$

ou

$$N_r - N_{r'} = \frac{p_{r'} - p_r}{2} + \frac{(r' - r)(r' + r)}{2abc},$$

identique à (2), puisque $r + r' = abc$ et $p_r = a + b + c - p_{r'}$ (lemme 1).

Théorème 2. — *Soient a, b, c premiers deux à deux. Le nombre $N_{0,\,qabc-r}$ de solutions en entiers positifs ou nuls de $aX + bY + cZ = qabc - r$ et les nombres N_{qabc+r} et N_r de solutions en entiers positifs de $aX + bY + cZ = qabc + r$ et $aX + bY + cZ = r$ sont liés par*

$$N_{0,\,qabc-r} + N_{qabc+r} = 2N_r + q^2abc;$$

en particulier si, sans être nul, $r < a + b + c$

$$N_{0,\,qabc-r} + N_{qabc+r} = q^2abc.$$

Si $r = 0$, il faut remplacer N_r par 1.

En effet si $r < abc$ d'après (1) et la formule (1) de la Note 18

$$N_{0,\,qabc-r} = N_r + \frac{q}{2}(qabc - 2r + a + b + c)$$

et

$$N_{qabc+r} \;= N_r + \frac{q}{2}(qabc + 2r - a - b - c).$$

Si $r \geq abc$, on fait la division de r par abc et l'on pose $r = \lambda abc + r'$, où $r' < abc$; on trouve le même résultat final ([3]).

Théorème 3. — *Soient a, b, c des entiers premiers deux à deux et q, r le quotient et le reste de la division de l'entier n par abc. Le nombre $N_{0,\,n}$ de solutions en entiers positifs ou nuls de $aX + bY + cZ = n$ est lié à $N_{0,\,r}$ par*

$$N_{0,\,n} = N_{0,\,r} + \frac{q}{2}(n + r + a + b + c).$$

D'après une remarque fondamentale d'Euler $N_{0,\,n}$ est le coefficient de X^n dans le développement en série entière de $f(X) = 1/[(1 - X^a)(1 - X^b)(1 - X^c)]$. Donc $N_{0,\,n} = f^{(n)}_{(0)}/n!$.

Décomposons $f(X)$ en éléments simples

$$f(X) = \frac{B}{(X-1)^2} + \frac{C}{(X-1)^3} + \sum \frac{A_i}{X - \alpha_i}$$

et

$$f^{(n)}_{(X)} = (n+1)!\,\frac{(-1)^n B}{(X-1)^{n+2}} + \frac{(n+2)!}{2}\,\frac{(-1)^n C}{(X-1)^{n+3}} + (-1)^n n! \sum \frac{A_i}{(X - \alpha_i)^{n+1}}.$$

D'où

$$N_{0,\,n} = (n+1)B - \frac{(n+1)(n+2)}{2}C - \sum \frac{A_i}{\alpha_i^{n+1}} = g(n) - \sum \frac{A_i}{\alpha_i^{r+1}},$$

où $B = (a + b + c - 3)/2abc$ et $C = -1/abc$, car $\alpha_i^{qabc} = 1$ pour tout pôle α_i

de $f(x)$. Par suite

$$N_{0,n} - N_{0,r} = g(n) - g(r) = (n-r)\left[B - \frac{C}{2}(n+r+3)\right] = \frac{q}{2}(n+r+a+b+c).$$

THÉORÈME 4. — *Soient a, b, c, K des entiers positifs quelconques. Les nombres n', n de solutions en entiers positifs des inéquations*

$$\frac{X}{a}+\frac{Y}{b}+\frac{Z}{c}<K \quad \text{et} \quad \frac{X}{a}+\frac{Y}{b}+\frac{Z}{c}<1$$

sont liés par

$$(3) \qquad n' = Kn + \frac{abc}{6}K^3 - \frac{K^2}{4}\left(ab+bc+ca+\frac{abc}{m}\right) + K\left(\frac{ab+bc+ca}{4} + \frac{abc}{4m} - \frac{abc}{6} + 1\right) - 1,$$

où m désigne le plus petit commun multiple de a, b, c.

Cette relation s'obtient en explicitant la formule $\Delta' = K\Delta$ relative aux excès de polyèdres entiers homothétiques (Note 11) pour le tétraèdre (o, o, o), (a, o, o), (o, b, o), (o, o, c) et son homothétique par rapport à l'origine dans le rapport K.

(¹) Suite des Notes 17 et 18, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2987 et p. 3142.

(²) Pour $X+2Y+3Z=n=6q-r$ ce théorème donne $N_{0,n}=(q/2)(n-r+6)$, majoré de 1 si $r=0$. On en déduit que $N_{0,n}$ est l'entier le plus proche de $(n+3)^2/12$, résultat que G. H. Hardy a établi par la méthode d'Euler.

(³) Le théorème 1 ci-dessus ou le théorème 4 de la Note 18 sont également vrais si $r \geqq abc$ dans $n=qabc-r$ ou dans $D=qabc+r$.

THÉORIE DES GROUPES. — *Structure des groupes libres.*

Note (*) de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit G un groupe libre engendré par un ensemble A, fini ou infini, d'éléments générateurs libres. Soit A^* un sous-ensemble propre quelconque (fini ou infini) de A et soit n un entier $\geqq 2$. Répartissons les éléments de G en classes d'équivalence $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$ comme suit. Soit c un élément quelconque du groupe G, soit ν_a le degré de c par rapport à l'élément a de A et soit λ_a le nombre de la suite o, 1, ..., $n-1$ qui satisfait la congruence $\nu_a \equiv \lambda_a (\mathrm{mod}\, n)$, quel que soit $a \in A^*$. Nous dirons que c fait partie de la classe $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$. On répartit ainsi les éléments de G en classes d'équivalence d'égale puissance, disjointes deux à deux et dont chacune contient avec tout élément c de G la classe entière des éléments de G conjugués à c. Appelons *produit* de deux classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$

et $M^{(n)}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A^*}$ l'ensemble des éléments de G de la forme bc, $b\in M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$, $c\in M^{(n)}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A^*}$. On a

$$M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*} M^{(n)}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A^*} = M^{(n)}\binom{a}{\nu_a}_{a\in A^*},$$

où ν_a désigne le nombre de la suite $0, 1, \ldots, n-1$ qui satisfait la congruence $\nu_a \equiv \lambda_a + \mu_a \pmod{n}$, quel que soit $a\in A^*$. Avec cette loi de composition, les classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$ forment un groupe abélien $\Gamma^{(n)*}$ dont l'élément neutre est la classe nulle $M^{(n)}\binom{a}{0}_{a\in A^*}$, l'inverse de la classe $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$ étant la classe $M^{(n)}\binom{a}{n-\lambda_a}_{a\in A^*}$. En faisant varier n et A^*, on associe ainsi à G une infinité de groupes abéliens $\Gamma^{(n)*}$. Tous ces groupes possèdent des propriétés analogues à celles des groupes $\Gamma^{(n)}$. En particulier, quel que soit le sous-groupe γ d'un groupe $\Gamma^{(n)*}$, la réunion des classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$ qui constituent les éléments du groupe γ est un sous-groupe invariant de G. Toute classe nulle $M^{(n)}\binom{a}{0}_{a\in A^*}$ est un sous-groupe invariant de G. Mais les classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$ n'ont pas un caractère intrinsèque et une classe nulle $M^{(n)}\binom{a}{0}_{a\in A^*}$ contient des éléments libres.

2. Soit G un groupe libre engendré par un ensemble A (fini ou infini) d'éléments générateurs libres. Faisons correspondre à tout élément a de A un entier $n_a \geq 2$, cet entier pouvant varier d'un élément à un autre de la base A. Soit c un élément quelconque de G, soit v_a le degré de c par rapport à l'élément a de A et soit λ_a le nombre de la suite $0, 1, \ldots, n_a-1$ qui satisfait la congruence $\lambda_a \equiv v_a \pmod{n_a}$, quel que soit $a\in A$. Nous dirons que l'élément c fait partie de la classe $M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$. On répartit ainsi les éléments de G en classes disjointes, d'égale puissance dont chacune contient avec tout élément c de G la classe entière des éléments de G conjugués à c. Appelons produit de deux classes $M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ et $M^{\{n_a\}}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A}$ l'ensemble des éléments de G de la forme bc, $b\in M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$; $c\in M^{\{n_a\}}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A}$. On a

$$M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A} M^{\{n_a\}}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A} = M^{\{n_a\}}\binom{a}{\nu_a}_{a\in A},$$

où ν_a est le nombre de la suite $0, 1, \ldots, n_a-1$ qui satisfait la congruence $\nu_a \equiv \lambda_a + \mu_a \pmod{n}$ quel que soit $a\in A$. Avec cette loi de composition, les classes $M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ forment un groupe abélien $\Gamma^{\{n_a\}}$ dont l'élément neutre est la classe nulle $M^{\{n_a\}}\binom{a}{0}_{a\in A}$, l'inverse d'une classe $M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ étant la

classe $M^{\{n_a\}}\begin{pmatrix} a \\ n-\lambda_a \end{pmatrix}_{a\in A}$. Les groupes $\Gamma^{\{n_a\}}$ possèdent également des propriétés analogues à celles des groupes $\Gamma^{(n)}$. En particulier, quel que soit le sous-groupe γ d'un groupe $\Gamma^{\{n_a\}}$, la réunion des éléments de G appartenant aux classes $M^{\{n_a\}}\begin{pmatrix} a \\ \lambda_a \end{pmatrix}_{a\in A}$ qui constituent les éléments de γ est un sous-groupe invariant de G. Mais les classes $M^{\{n_a\}}$ n'ont pas un caractère intrinsèque et une classe nulle $M^{\{n_a\}}\begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix}_{a\in A}$ peut contenir des éléments libres. En faisant varier l'entier $n=2, 3, \ldots$ ainsi que l'ensemble $\{n_a\}$, on associe ainsi à G une nouvelle infinité de groupes abéliens utiles à l'étude de la structure du groupe G et à la recherche de ses sous-groupes invariants.

Si, au lieu de A, on considère un sous-ensemble quelconque A^* de A et si l'on fait correspondre à tout élément a de A^* un entier $n_a \geqq 2$, cet entier pouvant varier d'un élément à l'autre de A^*, en employant les mêmes notations que ci-dessus, on peut répartir les éléments de G en classes $M^{\{n_a\}}\begin{pmatrix} a \\ \lambda_a \end{pmatrix}_{a\in A^*}$ d'égale puissance, disjointes deux à deux, dont chacune contient avec tout élément c de G la classe entière des éléments de G conjugués à c et l'on peut définir pour ces classes une loi de composition associative et commutative qui en fait un groupe abélien $\Gamma^{\{n_a\}}\begin{pmatrix} a \\ \lambda_a \end{pmatrix}_{a\in A^*}$. On obtient une infinité de tels groupes associés à G en faisant varier le sous-groupe A^* de A et l'ensemble $\{n_a\}$.

3. Soit G un groupe libre non cyclique, engendré par un ensemble A (fini ou infini) d'éléments générateurs libres. Soit n un entier $\geqq 2$, soit t un entier fixe $\geqq 2$, mais non supérieur au nombre d'éléments de A, soit c un élément quelconque du groupe G, soit $A_t=\{a_1, a_2, \ldots, a_t\}$ un système quelconque formé de t éléments distincts de A, soit ν_{A_t} le degré de c par rapport à l'ensemble des éléments de A_t et soit λ_{A_t} le nombre de la suite $0, 1, \ldots, n-1$ qui satisfait la congruence $\lambda_{A_t}\equiv \nu_{A_t} \pmod n$. Nous dirons que c est la classe $M^{(n)}\begin{pmatrix} A_t \\ \lambda_{A_t} \end{pmatrix}_{A_t\subset A}$. On répartit ainsi à nouveau les éléments de G en classes d'équivalence d'égale puissance, disjointes deux à deux, dont chacune contient avec tout élément c de G la classe entière des éléments de G conjugués à c. Appelons encore produit de deux classes $M^{(n)}\begin{pmatrix} A_t \\ \lambda_{A_t} \end{pmatrix}_{A_t\subset A}$ et $M^{(n)}\begin{pmatrix} A_t \\ \mu_{A_t} \end{pmatrix}_{A_t\subset A}$ l'ensemble des éléments de G de la forme bc, $b\in M^{(n)}\begin{pmatrix} A_t \\ \lambda_{A_t} \end{pmatrix}_{A_t\subset A}$, $c\in M^{(n)}\begin{pmatrix} A_t \\ \mu_{A_t} \end{pmatrix}_{A_t\subset A}$. On a

$$M^{(n)}\begin{pmatrix} A_t \\ \lambda_{A} \end{pmatrix}_{A_t\subset A} M^{(n)}\begin{pmatrix} A_t \\ \mu_{A_t} \end{pmatrix}_{A_t\subset A} = M^{(n)}\begin{pmatrix} A_t \\ \nu_{A_t} \end{pmatrix}_{A_t\subset A},$$

où $\nu_{A_t}\equiv \lambda_{A_t}+\mu_{A_t} \pmod n$ quel que soit le système A_t formé de t éléments distincts de A. Avec cette loi de composition, les classes $M^{(n)}\begin{pmatrix} A_t \\ \lambda_{A_t} \end{pmatrix}_{A_t\subset A}$ forment

à leur tour un groupe abélien $\Gamma_t^{(n)}$ dont l'élément neutre est la classe nulle $M^{(n)}\binom{A_t}{0}_{A_t \subset A}$ et l'inverse d'une classe $M^{(n)}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t \subset A}$ est la classe $M^{(n)}\binom{A_t}{n-\lambda_{A_t}}_{A_t \subset A}$. En faisant varier n et t, on associe ainsi à G une nouvelle infinité de groupes abéliens dont chaque sous-groupe permet de déceler un sous-groupe invariant de G. Mais ici encore les classes $M^{(n)}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t \subset A}$ n'ont pas un caractère intrinsèque et une classe nulle contient des éléments libres de G.

En prenant au lieu de A un sous-ensemble propre quelconque $A^\star$ de A on peut encore répartir d'une infinité de façons en classe d'équivalence les éléments de G en se donnant un entier fixe quelconque $n \geqq 2$ et en considérant le degré de tout élément c de G par rapport aux systèmes de t éléments de $A^\star$, t désignant un entier fixe quelconque $\geqq 2$, mais n'excédant pas le nombre d'éléments de $A^\star$. On peut définir pour ces classes une loi de composition commutative et associative qui en fait un groupe abélien $\Gamma_t^{(n)\star}$ et ces groupes abéliens permettent à leur tour de déceler des sous-groupes invariants du groupe G.

On peut aussi envisager les systèmes de t éléments de A ou d'un sous-ensemble $A^\star$ de A et de faire correspondre à chacun de ces systèmes un entier $\geqq 2$ qui peut varier d'un système à l'autre, ce qui conduit aux classes $M^{\{n_{A_t}\}}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t \subset A}$ et $M^{\{n_{A_t}\}}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t \subset A^\star}$ et il existe une loi de composition commutative et associative de ces différentes classes qui conduit aux groupes abéliens $\Gamma^{\{n_{A_t}\}}$ et $\Gamma^{\{n_{A_t}\}\star}$ associés au groupe G. Quel que soit le sous-groupe γ d'un de ces groupes abéliens, la réunion des classes $M^{\{n_{A_t}\}}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t \subset A}$ ou $M^{\{n_{A_t}\}}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t \subset A^\star}$ qui en sont les éléments est un sous-groupe invariant de G.

Tous ces groupes abéliens sont intimement liés à la structure d'un groupe libre, ils permettent de déceler une infinité indénombrable de sous-groupes invariants dans tout groupe libre engendré par un ensemble infini A d'éléments générateurs libres, ils facilitent la recherche des éléments libres de G et ils permettent d'établir l'existence de classes très étendues d'éléments non libres.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la résolution d'une équation fonctionnelle particulière.* Note (*) de M. **Henri Mascart**, présentée par M. Paul Montel.

L étant un opérateur linéaire étudié dans une Note précédente ([1]), on résout l'équation $L(f) = h(z)$ en soumettant les fonctions entières $f(z)$ et $h(z)$ à des conditions de croissance.

L'opérateur L est tel que $\{L(f)\}^{(\beta)} = L(f^{(\alpha)})$; on le suppose applicable à toutes les fonctions entières de croissance (σ, τ) avec $\sigma < 1$; si $f(z)$ est l'une

de ces fonctions, on sait que $L(f)$ est une fonction entière de croissance (σ', τ') [1]. On cherche les solutions entières $f(z)$ de croissance (σ, τ) de l'équation

$$(1) \qquad L(f) = h(z),$$

où $h(z)$ est une fonction entière de croissance (σ', τ'). Si l'opérateur L est défini par les coefficients $l^{k'}_{k+\alpha r}$, on pose

$$\Lambda_{k,k'} = \sum_{r=0}^{\infty} l^{k'}_{k+\alpha r} D^{\beta r} \qquad (0 \leq k < \alpha),$$

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{z^n}{n!}, \qquad f_k(z) = \sum_{q=0}^{\infty} a_{k+\alpha q} \frac{z^{\beta q}}{(\beta q)!}, \qquad (0 \leq k' < \beta),$$

où D est le symbole de la dérivation. Soit $h_{k'}(z)$ la dérivée d'ordre k' de l'ensemble des termes en $z^{k'+\beta q}$ du développement en série de $h(z)$. L'équation proposée (1) est équivalente au système

$$(2) \qquad E_{k'} = \sum_{k=0}^{\alpha-1} \Lambda_{k,k'}(f_k) - h_{k'}(z) = 0 \qquad (k' = 0, \ldots, \beta - 1).$$

On forme les déterminants extraits de la matrice $(\Lambda_{k,k'})$; soit ρ le rang maximum de ceux qui ne sont pas nuls. Trois cas sont à envisager.

1. $\rho = \alpha = \beta$. Du système (2) on tire

$$(3) \qquad |\Lambda_{k,k'}|(f_k) = |\Lambda_{k,k'}|_k(h) \qquad (k = 0, \ldots, \alpha - 1).$$

le second membre exprime qu'on remplace les éléments de la $k^{\text{ième}}$ colonne du déterminant $|\Lambda_{k,k'}|$ par les fonctions $h_{k'}(z)$ correspondantes. Si dans la série formelle $|\Lambda_{k,k'}|$ le premier terme non nul est en $D^{p\alpha}$, les solutions des équations (3) sont solutions des équations $|\Lambda_{k,k'}| E_{k'} = 0$ ou $D^{p\alpha} E_{k'} = 0$ $(0 \leq k' < \alpha)$. Aussi introduit-on des fonctions $F(z)$ et $H(z)$ telles que $D^{p\alpha} F = f(z)$ et $D^{p\alpha} H = h(z)$; l'égalité $L(F) = H(z)$ entraîne $L(f) = h(z)$; et réciproquement à une solution de $L(f) = h(z)$, si elle existe, on associe une solution d'une équation $L(F) = H(z)$ obtenue par $p\alpha$ intégrations successives. En utilisant des notations analogues, l'égalité $L(F) = H(z)$ est équivalente au système

$$(4) \qquad E'_{k'} = \sum_{k=0}^{\alpha-1} \Lambda_{k,k'}(F_k) - H_{k'}(z) = 0 \qquad (k' = 0, \ldots, \alpha - 1),$$

d'où l'on tire les relations

$$(5) \qquad |\Lambda_{k,k'}|(F_k) = |\Lambda_{k,k'}|_k(H) \qquad (k = 0, \ldots, \alpha - 1)$$

qui livrent les fonctions $F_k^{(p\alpha)}(z) = f_k(z)$, solutions des équations $E_{k'} = 0$.

Si $p = 0$ l'équation (1) admet une seule solution; l'opérateur L admet un inverse unique (à droite et à gauche). Si p est positif, l'équation (1) admet une infinité de solutions qui ne diffèrent entre elles que par des polynomes, solutions de l'équation $L(f) = 0$; en effet le développement en série formelle d'un au moins des mineurs non nuls de $|\Lambda_{k,k'}|$ comporte une puissance de D inférieure à $p\alpha$; si $(p - p_k)\alpha$ est le plus petit des exposants de D dans les mineurs obtenus en supprimant la colonne de rang k et si, pour une valeur particulière de k, p_k est positif, la fonction $f_k(z)$ correspondante n'est déterminée qu'à un polynome en z^α de degré maximum $p_k - 1$ près, auquel correspond un polynome en z de degré maximum $k + (p_k - 1)\alpha$ dans l'expression de $f(z)$; les différents polynomes ainsi obtenus ne sont pas en général indépendants. Enfin on remarque que, si $f(z)$ est une fonction entière du type τ de l'ordre σ, il en est de même de $L(f)$.

2. $\rho = \beta < \alpha$. On choisit un déterminant Δ de rang β non nul. On prend arbitrairement les fonctions entières de croissance $(\sigma', \tau') f_{k_1}(z)$ dont l'indice k_1 n'est l'indice d'aucune colonne de Δ et l'on retranche de $h_{k'}(z)$ la somme correspondante $\Sigma\Lambda_{k_1,k'}(f_{k_1})$; on est ainsi ramené au cas précédent. L'équation (1) admet donc une infinité de solutions entières de croissance (σ, τ).

3. $\rho < \beta$. On choisit parmi les déterminants non nuls de rang ρ, extraits de la matrice $(\Lambda_{k,k'})$, un de ceux où l'exposant de D du premier terme du développement en série formelle est le plus petit possible; soit Δ divisible par $D^{p\beta}$ sans l'être par une puissance plus élevée de D. S'il existe une fonction $f(z)$ telle que $L(f) = h(z)$, il existe une fonction $H(z)$ telle que $L(F) = H(z)$ avec $D^{p\alpha}F = f(z)$ et $D^{p\beta}H = h(z)$ et réciproquement. On associe donc au système (2) le système

$$E'_{k'} = \sum_{k=0}^{\alpha-1} \Lambda_{k,k'}(F_k) - H_{k'}(z) = 0 \qquad (k' = 0, \ldots, \beta - 1). \tag{6}$$

La condition nécessaire et suffisante pour que le système (2) soit possible est que les déterminants caractéristiques du système (6) soient tous nuls pour une fonction $H(z)$ telle que $D^{p\beta}H = h(z)$. En effet, si cette condition n'est pas remplie, le système (6) et les équations $L(F) = H(z)$ et $L(f) = h(z)$ sont impossibles. Si elle est remplie, les relations

$$\Delta(F_k) = \Delta_k\{H - \Sigma\Lambda_{k_1}(F_{k_1})\}, \tag{7}$$

où k est l'indice d'une colonne de Δ et où le second membre exprime qu'on remplace dans Δ les éléments de la colonne de rang k par les fonctions correspondantes $H_{k'}(z) - \Sigma\Lambda_{k_1,k'}(F_{k_1})$ (somme étendue aux indices k_1 distincts de ceux des colonnes de Δ), donnent les solutions des équations $\Delta E'_{k'} = 0$, soit $D^{p\beta}E'_{k'} = 0$ ou $E_{k'} = 0 (0 \leq k' < \beta)$. Ces relations livrent les fonctions

$F_k^{p\beta}(z) = f_k(z)$ et l'on peut prendre arbitrairement les fonctions entières de croissance $(\sigma', \tau') f_{k_1}(z)$.

Les β-ρ relations nécessaires et suffisantes sont de la forme

$$\Delta'(h_{k'_1}) = \Sigma M'_{k'}(h_{k'}) \qquad \text{avec} \quad \Delta = D^{p\beta}\Delta' \qquad \text{et} \qquad M_{k'} = D^{p\beta} M'_{k'},$$

où k'_1 n'est l'indice d'aucune ligne de Δ et où la somme est étendue à tous les indices k' des lignes de Δ; $M_{k'}$ est un déterminant de rang ρ extrait de la matrice $(\Lambda_{k,k'})$, comportant $\rho - 1$ lignes communes avec Δ. Ces relations livrent les fonctions $h_{k'_1}(z)$ si l'on connaît les fonctions $h_{k'}(z)$. On remarque que, si ces égalités sont vérifiées, on peut prendre pour $H(z)$ toute fonction telle que $D^{p\beta}H = h(z)$, et en particulier dans les égalités (7); le système (2) se réduit en effet à ses équations principales.

Dans le cas où $\rho = \alpha$, si $f(z)$ est une fonction entière du type τ de l'ordre σ, $L(f)$ est une fonction entière du type τ′ de l'ordre σ′; si l'équation (1) admet une infinité de solutions,, elles ne diffèrent que par des polynomes.

Si l'un des déterminants de rang α extraits de la matrice $(\Lambda_{k,k'})$ n'est ni nul, ni divisible par D, l'opérateur L applique de façon biunivoque la classe des fonctions entières $f(z)$ de croissance (σ, τ) sur la classe des fonctions entières $h(z)$ de croissance (σ', τ'), vérifiant les relations $\Delta(h_{k'_1}) = \Sigma M_{k'}(h_{k'})$. On peut lui associer un opérateur inverse $\overline{L}$ satisfaisant à l'égalité $D^\alpha L = \overline{L} D^\beta$.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) H. MASCART, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3307.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Trois théorèmes concernant l'expérience dans le cas continu*. Note (*) de MM. **Miloslav Driml** et **Otto Hanš**, présentée par M. Maurice Fréchet.

MM. Miloslav Driml et Antonín Špaček ont formulé (1) un problème de la théorie de l'expérience dans le cas continu et ils ont démontré quelques théorèmes concernant ce problème. Dans cette Note nous considérons un problème semblable et nous allons formuler trois théorèmes.

Les définitions des notions utilisées dans cette Note peuvent être trouvées dans (2) et les intégrales considérées sont celles de Bochner. Un élément aléatoire est considéré comme défini, s'il est défini dans un ensemble de probabilité 1.

Le problème en question est le suivant : Soit $T_t(\omega, x)$ une transformation aléatoire pour chaque $t \geq 0$ fixé, qui pour $\omega \in \Omega$ fixé est une transformation de l'espace X en soi et soit $\varphi(\omega)$ un élément aléatoire. Il s'agit d'une construction successive appropriée d'un élément aléatoire $x_t(\omega)$ qui dépend du paramètre t et dont les valeurs appartiennent à X. En exploitant seulement les valeurs pour

ainsi dire passées (avec un retard 1) de $T_s(\omega, x_s(\omega))$ pour $s \leqq t-1$, la construction de $x_t(\omega)$ doit être telle, que $x_t(\omega)$ converge presque sûrement vers $\varphi(\omega)$ pour $t \to \infty$.

Théorème 1. — *Soit* $(\Omega, \mathfrak{S}, \mu)$ *un champ de probabilité,* X *un espace séparable de Banach,* $c(\omega)$ *un nombre aléatoire,* $\varphi(\omega)$ *un élément aléatoire et soit* $f_t(\omega)$ *pour chaque* $t \geqq 0$ *un élément aléatoire. Soit de plus* $T_t(\omega, x)$ *pour chaque* $t \geqq 0$ *fixé une transformation aléatoire et pour chaque* $\omega \in \Omega$ *fixé une transformation de* $(0, \infty) \times X$ *en* X, *qui est continue pour chaque variable séparément.*

Supposons que

$$\mu\{\omega : c(\omega) < 1\} = 1; \tag{1}$$

$$\mu\{\omega : \lim_{t \to \infty} \| T_t(\omega, \varphi(\omega)) - \varphi(\omega) \| = 0\} = 1; \tag{2}$$

$$\mu\{\omega : \lim_{t \to \infty} \| f_t(\omega) - \varphi(\omega) \| = 0\} = 1; \tag{3}$$

$$\mu\{\omega : \int_0^t \| f_s(\omega) \| \, ds < \infty\} = 1 \qquad \text{pour chaque } t \geqq 0; \tag{4}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu\{\omega : \| T_t(\omega, x) - T_t(\omega, f_t(\omega)) \| \leqq c(\omega) . \| x - f_t(\omega) \| \} = 1 \\ \qquad \text{pour chaque } t \geqq 0 \text{ et chaque } x \in X. \end{array} \right. \tag{5}$$

Choisissons un élément aléatoire $x_0(\omega)$ *arbitrairement et définissons*

$$x_t(\omega) = x_0(\omega) \qquad \text{pour} \quad 0 \leqq t \leqq 1;$$

$$x_t(\omega) = \max(0, 2-t)\, x_0(\omega) + \int_{\max(0,\, t-2)}^{t-1} T_s(\omega, x_s(\omega)) \, ds \qquad \text{pour} \quad t \geqq 1.$$

Sous ces conditions $x_t(\omega)$ *est presque sûrement continu par rapport à* t *et pour chaque* $t \geqq 0$ *fixé un élément aléatoire et nous avons*

$$\mu\{\omega : \lim_{t \to \infty} \| x_t(\omega) - \varphi(\omega) \| = 0\} = 1.$$

Ce théorème est une version continue et modifiée du théorème 2 dans ([2]). Remarquons, que la conditions (5) est beaucoup plus faible que la condition

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu\{\omega : \| T_t(\omega, x) - f_t(\omega) \| \leqq c(\omega) . \| x - f_t(\omega) \| \} = 1 \\ \qquad \text{pour chaque } t \geqq 0 \text{ et chaque } x \in X \end{array} \right. \tag{5'}$$

ou même

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu\{\omega : \| T_t(\omega, x) - T_t(\omega, y) \| \leqq c(\omega) . \| x - y \| \} = 1 \\ \qquad \text{pour chaque } t \geqq 0 \text{ et toute paire } x, y \in X \end{array} \right. \tag{5''}$$

puisque les théorèmes suivants sont valables.

Théorème 2. — *Le théorème 1 reste valable, si l'on remplace les conditions* (3), (4), *et* (5) *par la condition* (5′).

Théorème 3. — *Le théorème 1 reste valable, si l'on supprime l'hypothèse de l'existence de* $f_t(\omega)$ *et si l'on remplace les conditions* (3), (4), *et* (5) *par la condition* (5″).

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) M. DRIML et A. ŠPAČEK, *Trans. First Prague Conference* 1956, Prague, 1957, p. 43-60.

(2) O. HANŠ, *Random Fixed Point Theorems*, *ibid.*, p. 105-125.

MÉCANIQUE. — *Sur l'action asynchrone.*

Note (*) de M. **NICOLAS MINORSKY**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la théorie des oscillations l'équation différentielle (e. d.) :

$$\ddot{x} + x + \mu f(x, \dot{x}) = e \sin \omega t \tag{A}$$

est susceptible de représenter des phénomènes oscillatoires divers selon la valeur de ω. Si $\omega = 1, 2, 3 \ldots$ elle correspond aux phénomènes de la résonance exacte; si $\omega = \omega_1 = 1 \pm \varepsilon_1$; $\omega = \omega_2 = 2 \pm \varepsilon_2$; ... elle représente les *zones* de résonances accompagnées de la synchronisation; les quantités ε_1, ε_2, ... définissent ces zones dans lesquelles la fréquence (oscillation) *autopériodique* est « entraînée » par la fréquence *hétéropériodique* qui existe seule. En dehors de ces zones (ou « plages ») les deux fréquences, — autopériodique ($e = 0$) et hétéropériodique (ω) — se séparent, ce qui résulte dans une oscillation presque périodique (les « battements » de deux fréquences). Comme, en outre, le système est non linéaire et le principe de superposition ne s'applique pas, les phénomènes sont assez compliqués et l'ensemble de ces phénomènes est désigné quelquefois par le terme : *actions asynchrones* ce qui souligne l'absence d'un rapport commensurable entre les deux fréquences.

Parmi ces phénoménes il existe un, — l'extinction asynchrone, — qui est particulièrement simple et, en même temps, intéressant; cela fait l'objet de cette Note. Ce phénomène consiste dans la suppression (l'extinction) de l'oscillation autopériodique par l'hétéropériodique quand la fréquence de cette dernière est suffisamment grande (1).

Pour fixer les idées nous envisagerons le cas où $f(x, \dot{x})$ a la forme utilisée dans l'équation de Van der Pol, à savoir

$$\ddot{\xi} - \mu(\alpha - \beta\xi^2)\dot{\xi} + \xi = e \sin \omega t, \tag{B}$$

En changeant la variable : $\xi = ex$, cette e. d. se réduit à la forme

$$\ddot{x} - \mu(\alpha - \gamma x^2)\dot{x} + x = \sin \omega t; \qquad \gamma = \beta e^2. \tag{C}$$

Nous pouvons suivre le calcul classique de la première approximation en supposant que μ est petit. La solution génératrice ($\mu = 0$) est ici :

$$x_0(t) = A \sin t + B \cos t + M \sin \omega t; \qquad M = \frac{1}{1 - \omega^2}; \text{ de même : } y_0(t) = \dot{x}_0(t). \tag{D}$$

Pour la première approximation : $x(t) = x_0(t) + \mu x_1(t)$ et, de même pour

$y(t)$, on a

(E) $$x_1(t) = \int_0^t \sin(t-\sigma) f d\sigma; \qquad y_1(t) = \int_0^t \cos(t-\sigma) f d\sigma$$

où

$$f = f(x_0, \dot{x}_0) - (\alpha - \gamma x_0^2)\dot{x}.$$

De (D) et (E) on a

$$x_0(0) = \mathrm{B}; \qquad y_0(0) = \mathrm{A} + \mathrm{M}\omega; \qquad x_1(0) = y_1(0) = 0.$$

Il est clair que l'oscillation hétéropériodique (avec la période $2\pi/\omega = \lambda$) existe si

(F) $$\begin{cases} x(\lambda) - x(0) = x_0(\lambda) - x_0(0) + \mu x_1(\lambda) = \Delta x = 0, \\ y(\lambda) - y(0) = y_0(\lambda) - y_0(0) + \mu y_1(\lambda) = \Delta y = 0. \end{cases}$$

Ce sont les conditions classiques de la périodicité (de Poincaré) mais nous préférerons de modifier un peu la mise en équation en formant $\Delta x/\Delta\tau$ et $\Delta y/\Delta\tau$ où $\Delta\tau$ est l'élément du « temps stroboscopique » défini par $\Delta\tau = 2\pi\mu/\omega$.

Cela permet d'introduire l'élément topologique dans notre problème sous la forme de deux équations aux différences :

(G) $$\begin{cases} \dfrac{\Delta x}{\Delta\tau} = \omega\left[\dfrac{y - \mathrm{M}\omega}{\mu}\sin\lambda + \dfrac{x}{\mu}(\cos\lambda - 1) + \displaystyle\int_0^\lambda \sin(\lambda-\sigma) f d\sigma\right], \\ \dfrac{\Delta y}{\Delta\tau} = \omega\left[\dfrac{y - \mathrm{M}\omega}{\mu}(\cos\lambda - 1) - \dfrac{x}{\mu}\sin\lambda + \displaystyle\int_0^\lambda \cos(\lambda-\sigma) f d\sigma\right]. \end{cases}$$

Ces équations déterminent la migration de l'affixe dans le plan de phase après une succession de périodes λ. A la limite ($\Delta\tau \to d\tau$; $\Delta x \to dx$; $\Delta y \to dy$), ces équations deviennent les e. d. stroboscopiques. Comme maintenant le problème est bien connu, nous ne nous occuperons pas de la détermination de la solution hétéropériodique, mais examinerons seulement comment sa présence réagit sur le comportement du régime autopériodique. Comme ce dernier a la période 2π, on doit changer l'échelle de temps en prenant $\mathrm{T} = \omega\tau$ au lieu de τ; cela revient à écrire $dx/d\mathrm{T} = dx/\omega\, d\tau$. Donc, à part le facteur ω, rien ne sera changé dans (G) et l'on peut écrire

(H) $$\begin{cases} \dfrac{dx}{d\mathrm{T}} = \dfrac{(y - \mathrm{M}\omega)\omega}{k}\sin\lambda + \dfrac{x\omega}{k}(\cos\lambda - 1) + \dfrac{1}{\omega}\displaystyle\int_0^\lambda \sin(\lambda-\sigma) f d\sigma; \qquad k = \mu\omega^2, \\ \dfrac{dy}{d\mathrm{T}} = \dfrac{(y - \mathrm{M}\omega)\omega}{k}(\cos\lambda - 1) - \dfrac{x\omega}{k}\sin\lambda + \dfrac{1}{\omega}\displaystyle\int_0^\lambda \cos(\lambda-\sigma) f d\sigma. \end{cases}$$

Il suffit de déterminer le point singulier de (H) en supposant que ω est suffisamment grand. Pour préciser le problème, nous supposerons $1/\omega \simeq \mathrm{O}(\mu)$. Le reste du calcul n'est que la détermination de l'ordre de grandeur de coefficients de variables x et y. De cette façon, on a une suite d'approximations : $\lambda \sim \mathrm{O}(\mu)$; $\sin\lambda \cong \lambda$; $\cos\lambda - 1 \cong -\lambda^2/2$; $\mathrm{M} \cong -1/\omega^2 \sim \mathrm{O}(\mu^2)$, etc.

On trouve finalement que les seconds membres de (H) se présentent sous la forme de deux équations algébriques de la forme $ax + by = c$; $a'x + b'y = c'$, avec $\begin{vmatrix} a & b \\ a' & b' \end{vmatrix} \neq 0$, aboutissant à la solution : $x_0 \sim O(\mu)$; $y_0 \sim O(\mu)$, ce qui montre que l'oscillation autopériodique *finie* ne peut pas exister en présence d'une oscillation hétéropériodique de haute fréquence comme cela a été établi expérimentalement par Sir E. Appleton.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) E. V. APPLETON, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 21, 1922.

MÉCANIQUE. — *Sur le calcul direct du déplacement à partir de la fonction d'Airy en Élasticité bidimensionnelle.* Note (*) de M. **HENRI LE BOITEUX**, présentée par M. Maurice Roy.

Deux procédés sont utilisés pour la résolution des problèmes d'élasticité bidimensionnelle, sans action massique.

Le premier utilise une « fonction des contraintes » $F(x, y)$, ou fonction d'Airy, dont les contraintes se déduisent par dérivation.

$$\sigma^x = F_{yy}; \qquad \sigma^y = F_{xx}; \qquad \tau^{xy} = -F_{xy}$$

(dans ces expressions et dans tout ce qui suit, les notations F_p ou F_{pq} désignent les dérivées partielles $\partial F/\partial p$ ou $\partial^2 F/\partial p\,\partial q$).

La fonction F est biharmonique. Si l'on réussit à l'expliciter, il est possible ensuite de remonter des contraintes au déplacement (u, v) par une série d'intégrations à partir des relations d'Young,

$$(1) \qquad \begin{cases} u_x = \dfrac{1}{E} F_{yy} - \dfrac{\nu}{E} F_{xx}, \\ v_y = \dfrac{1}{E} F_{xx} - \dfrac{\nu}{E} F_{yy}, \\ u_y + v_x = -\dfrac{1}{\mu} F_{xy} \end{cases}$$

mais ce procédé est très long et comporte le calcul de constantes d'intégration liées aux conditions aux limites.

Dans la seconde méthode, on cherche directement le déplacement en remarquant que les deux quantités

$$(2) \qquad \begin{cases} \dfrac{2}{1-\nu}(u_x + v_y) = \varphi, \\ v_x - u_y = \psi \end{cases}$$

sont des fonctions harmoniques conjuguées.

Un raisonnement simple donne, pour expression de u et v :

$$(3)\qquad \begin{cases} u = -\dfrac{1+\nu}{4} y\psi + \dfrac{1}{2}\Phi + \psi_1, \\ v = -\dfrac{1-\nu}{4} y\varphi + \dfrac{1-\nu}{4}\Psi + \varphi_1, \end{cases}$$

où Φ, Ψ sont des fonctions harmoniques conjuguées définies par

$$(4)\qquad \begin{cases} \Phi_x = \Psi_y = \varphi, \\ \Phi_y = -\Psi_x = -\psi, \end{cases}$$

et où φ_1 et ψ_1 sont également des fonctions harmoniques conjuguées, solutions générales du groupe (2) sans second membre. Le déplacement ainsi calculé doit satisfaire, en outre, aux conditions de compatibilité.

La présente Note, sans prétendre innover sur le fond, vise particulièrement, par une combinaison de ces deux solutions, à déduire directement de la fonction F le déplacement, et notamment à écrire ainsi directement l'équation de la fibre déformée en ne faisant usage que d'intégrales portant sur des dérivées de F.

A cet effet, posons

$$(5)\qquad \begin{cases} G = F_{yy} - \nu F_{xx}, \\ H = F_{xx} - \nu F_{yy}, \end{cases}$$

d'où

$$\frac{1}{E}\left(G + H\right) = \frac{1-\nu}{E}\Delta F = \frac{1-\nu}{2}\varphi.$$

La fonction φ a donc pour valeur

$$(6)\qquad \varphi = \frac{2}{E}\Delta F.$$

L'expression de son harmonique conjuguée ψ s'en déduit

$$(7)\qquad \psi = \frac{2}{E}\int \Delta F_x\, dy - \frac{2}{E}\int \Delta F_y\, dx + \frac{2}{E}\iint \Delta F_{yy}\, dx\, dy.$$

L'intégration des deux premières relations du groupe (1) donne par ailleurs

$$(8)\qquad \begin{cases} u = \dfrac{1}{E}\displaystyle\int G\, dx + f(y), \\ v = \dfrac{1}{E}\displaystyle\int H\, dy + g(x). \end{cases}$$

Les fonctions $g(x)$ et $f(y)$ peuvent être calculées à partir des valeurs de φ

et ψ trouvées précédemment (6) et (7). Elles peuvent s'expliciter comme suit :

$$
(9)\quad \left\{
\begin{aligned}
g(x) &= -\frac{1}{E}\iint H_x\,dx\,dy - \frac{1+\nu}{E}\int F_{xy}\,dx - \frac{1}{E}\iint \Delta F_y\,dx^2 \\
&\quad + \frac{1}{E}\iint \Delta F_x\,dx\,dy + \frac{1}{E}\iiint \Delta F_{yy}\,dx^2\,dy + K_2, \\
f(y) &= -\frac{1}{E}\iint G_y\,dx\,dy - \frac{1+\nu}{E}\int F_{xy}\,dy + \frac{1}{E}\iint \Delta F_y\,dx\,dy \\
&\quad - \frac{1}{E}\iint \Delta F_x\,dy^2 - \frac{1}{E}\iiint \Delta F_{yy}\,dx\,dy^2 + K_1.
\end{aligned}
\right.
$$

Le déplacement (8) s'en déduit comme annoncé, en utilisant (5) et (6). Les constantes K_1 et K_2 de (9) correspondent à la possibilité d'un arbitraire déplacement d'ensemble, sans effet sur les contraintes, et se déterminent par les conditions aux limites.

Dans les problèmes de flexion par exemple et si x coïncide avec l'axe de la poutre, la fibre déformée est donnée par l'expression de v pour la valeur particulière $y = 0$.

Pour la plupart des problèmes, les formules (9), apparemment compliquées, se simplifient notablement par la nullité de divers termes.

Dans le cas, par exemple, de la flexion circulaire, où l'on sait que $F = -Cy^3/6I$, on a

$$\Delta F = G = -Cy/I, \qquad H = \nu Cy/I.$$

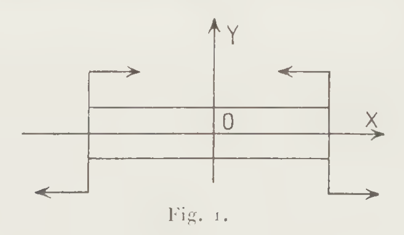


Fig. 1.

d'où $F_{xy} = \Delta F_x = \Delta F_{yy} = H_x = 0$, et, par suite, pour le déplacement (u, v)

$$u = \frac{1}{E}\int G\,dx - \frac{1}{E}\iint G_y\,dx\,dy + \frac{1}{E}\iint \Delta F_y\,d_x\,d_y + K_1 = \frac{C}{EI}xy + K_1,$$

$$v = \frac{1}{E}\int H\,dy - \frac{1}{E}\iint \Delta F_y\,dx^2 + K_2 = \frac{C}{2EI}(x^2 + \nu y^2) + K_2.$$

Avec $u = v = 0$ pour $x = y = 0$, K_1 et K_2 sont nuls.

La fibre déformée a pour équation

$$v = \left[\frac{1}{E}\int H\,dy - \frac{1}{E}\iint \Delta F_y\,dx^2\right]_{y=0} = \frac{C}{2EI}x^2.$$

Ajoutons que, dans tous les cas où F est un polynome homogène en x et y et de degré inférieur à quatre, on peut relier les fonctions φ, ψ, Φ, Ψ, φ_1 et ψ_1

aux dérivées de F par les formules particulièrement simples

$$\varphi = \frac{2}{E}\Delta F, \qquad \Phi = -\frac{2}{E}\left[\frac{x^2+y^2}{2}\Delta F_x - x\,\Delta F\right],$$

$$\psi = \frac{2}{E}(y\,\Delta F_x - x\,\Delta F_y), \qquad \Psi = -\frac{2}{E}\left[\frac{x^2+y^2}{2}\Delta F_y - y\,\Delta F\right].$$

$$\varphi_1 = -\frac{1+\nu}{E}\left[\frac{x^2+y^2}{4}\Delta F_y + F_y - y\,\Delta F\right] + K_1,$$

$$\psi_1 = \frac{1+\nu}{E}\left[\frac{y^2}{2}\Delta F_x - \frac{xy}{2}\Delta F_y - F_x\right] + K_2.$$

(*) Séance du 26 janvier 1959.

MÉCANIQUE THÉORIQUE. — *De la plasticité « linéaire ».*

Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. René Thiry.

1. Est-il nécessaire qu'un système d'équations différentielles ou intégrodifférentielles de la Mécanique ou de la Physique ait une approximation linéaire ? 2. Nécessité du cas « linéaire » dans la plasticité. 3. Déduction des équations de la plasticité linéaire. 4. Indication sur les solutions pour des cas particuliers. Généralisation au cas de plusieurs « couches ».

1. Nous avons déjà souligné à plusieurs reprises (1) que certaines des équations de la théorie classique de la plasticité n'ont aucun terme linéaire. C'est un cas assez exceptionnel parmi les équations de la Mécanique et de la Physique théoriques classiques. Si l'on considère l'hydrodynamique ou la mécanique d'un système de masses ponctuelles, l'électrodynamique ou les équations de la théorie phénoménologique du ferromagnétisme, ou bien encore d'autres théories classiques, presque partout on constate la possibilité de traiter linéairement le problème posé, au moins en première approximation. Ceci revient à la possibilité logique de se borner dans la considération d'un processus à l'étude des cas spéciaux comme celui d'un processus « faible » (certaines valeurs sont petites), ou d'un processus « lent » (les vitesses sont petites), ou le cas du commencement d'un processus, etc., ou bien des cas encore plus généraux. Il semble que cette possibilité devrait se présenter pour les théories physiques — exprimables en équations différentielles ou intégro-différentielles —, les plus générales. De plus, chaque processus commence inévitablement — qu'on excuse cette banalité —, d'un commencement, où les grandeurs caractérisant son développement sont nécessairement petites — *sauf les cas où l'hypothèse de la non-continuité est admise* — et où les équations sont, pour cette raison, « linéarisables ». Et justement les phénomènes de la plasticité appartiennent à cette quantité presque innombrable des phénomènes qui commencent peu à peu, sans aucun changement brusque et où l'hypothèse

de la non-continuité dans les premiers instants est difficilement admissible. Ce raisonnement concernant l'existence d'un cas « linéaire » — sous la restriction soulignée — pour n'importe quel groupe de phénomènes est si général qu'on peut exiger son applicabilité pour tous systèmes des équations qu'on cherche à établir pour un phénomène quelconque, de même qu'on exige que ces équations soient invariantes par rapport au changement des coordonnées, etc. Ainsi on pourra postuler cette capacité des équations cherchées d'aboutir à un cas « linéaire » comme un principe fondamental (comparable à celui de l'invariance) et qui peut nous guider dans la construction des systèmes d'équations de tel ou tel phénomène (toujours sous la restriction soulignée).

2. Revenons pour le moment au cas de la plasticité classique; il faut mentionner qu'on pourrait chercher l'explication de cette absence du cas linéaire par le fait qu'un morceau de matière éventuellement plastique ne passe dans cet état que sous certaines conditions : cas d'une pièce de fer qui, facilement transformable plastiquement, ne le sera jamais, si on la laisse reposer sans contraintes extérieures. Cependant ce n'est qu'un exemple, auquel on peut avec au moins le même droit opposer des exemples innombrables, parlant dans le sens inverse, commençant de l'exemple souvent donné de la poix de cordonnier (dont le plus petit morceau se répand plastiquement, à la façon d'un liquide, sans la moindre contrainte extérieure) et finissant par les couches de l'écorce terrestre qui coulent indéfiniment en se transformant plastiquement pendant les longues périodes géologiques, sans qu'une contrainte autre que leurs poids soit appliquée. Et faut-il souligner que les poids ne sont pas des actions extérieures superficielles, pour expliquer tout l'artificiel de l'exemple d'une pièce de fer — quoiqu'il soit important pour l'industrie —, exemple où ni le temps n'est assez long, ni les dimensions assez considérables. Ainsi quelqu'intéressants et importants que soient les exemples particuliers (apparemment sans la plasticité « linéaire »), la théorie générale doit englober les cas où les vitesses et les vitesses des déformations, sans parler des autres grandeurs, sont assez peu considérables pour qu'on puisse négliger leurs carrés, cubes, etc. dans les équations. Cependant, personne n'a établi d'équations pour cette plasticité « linéaire ».

3. Établissons d'abord les équations de la plasticité « linéaire » pour le cas le plus simple d'un corps plastique tridimensionnel posé sur une surface donnée et se répandant dans ses deux dimensions, soit « librement » (seulement sous l'influence de son poids), soit sous des contraintes extérieures. Supposons (conformément à l'expérience) que l'écoulement plastique se développe si lentement, qu'on puisse négliger toutes les puissances des vitesses des déformations sauf les premières. La légitimité de cette supposition a été motivée dans les paragraphes 1 et 2.

Il est remarquable — il faut le souligner — qu'il suffit de quatre suppositions d'un genre très général pour établir les équations en question. Ces quatre suppositions sont : la linéarité (déjà mentionnée), l'invariance par rapport aux transformations des coordonnées, l'absence des dérivées paires par rapport au temps (due à l'irréversibilité du phénomène) et, enfin, l'absence des dérivées d'ordre plus grand que le deuxième (pour les dérivées par rapport aux coordonnées, ainsi que pour celles par rapport au temps). Cette dernière restriction s'applique séparément aux dérivées spatiales d'une part, et aux dérivées par rapport au temps, d'autre part. Elle correspond à une hypothèse classique qui est généralement admise. Soit θ, l'épaisseur de la couche (se répandant le long de la surface mentionnée) de la matière du corps introduit, θ', sa dérivée partielle par rapport au temps. Le seul invariant différentiel spatial linéaire est le laplacien Δ, l'invariant du premier ordre — carré du gradient — étant non linéaire. Si l'on suppose l'existence des « constantes tensorielles de matières (ξ_1, ξ_2) », on aura aussi un invariant mixte : grad ξ_1.grad θ. Ainsi, l'équation à déterminer ne contient que les grandeurs :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} \Delta\theta,\quad \theta',\quad \Delta\theta' \quad \text{(cas sans « constantes tensorielles »)} \\ \text{ou} \\ \Delta\theta,\quad \theta',\quad \Delta\theta',\quad \operatorname{grad}\xi_1.\operatorname{grad}\theta,\quad \operatorname{grad}\xi_2.\operatorname{grad}\theta' \quad \text{(cas avec ces constantes).} \end{array}\right.$$

Appliquant la condition de linéarité, on trouve (dans le premier cas) :

$$(2)\qquad \theta' = h\,\Delta\theta - \varepsilon\,\Delta\theta' + \text{Cte}\,\theta + F(t, x_1, x_2),$$

où F exprime les forces, x_1 et x_2, coordonnées. En l'absence de F et dans les mouvements arrivés à l'état stationnaire, le niveau θ doit être indépendant aussi de x_1 et x_2. D'où il découle que la constante est égale au zéro. On a définitivement :

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} \theta' + \varepsilon\,\Delta\theta' = h\,\Delta\theta + F \qquad \text{(pour le premier cas)} \\ \text{et} \\ \theta' + \varepsilon\,\Delta\theta' + \operatorname{grad}\xi_2.\operatorname{grad}\theta' = h\,\Delta\theta + \operatorname{grad}\xi_1.\operatorname{grad}\theta + F \qquad \text{(pour le cas général).} \end{array}\right.$$

4. L'équation (3) peut être appliquée à tout corps plastique. Dans un article spécial [2], l'auteur l'a appliqué aux mouvements plastiques de la glace et des glaciers. On y trouvera plusieurs solutions particulières correspondant aux cas des glaciers en calotte (et de l'inlandsis), de cirque, de piémont, de vallée, etc. On y trouvera aussi différentes formes particulières de F. Sans citer d'autres exemples, il faut souligner que l'application des équations proposées est — étant donné qu'elles sont linéaires — incomparablement plus simple que l'application des équations de la plasticité classique.

Dans le cas de plusieurs « couches » on introduit, au lieu d'un seul θ,

plusieurs θ_1, θ_2, ... L'équation (3) se transforme en un système :

$$(4)\quad \begin{cases} \theta'_1 + \varepsilon_1 \Delta\theta'_1 + \varkappa_{12}\theta'_2 + \varepsilon_{12}\Delta\theta'_2 = \ldots + h_1 \Delta\theta_1 + F_1 + h_{12}\Delta\theta_2, \\ \varkappa_{21}\theta'_1 + \varepsilon_{21}\Delta\theta'_1 + \theta'_2 + \varepsilon_2 \Delta\theta'_2 + \varkappa_{23}\theta'_3 + \varepsilon_{23}\Delta\theta'_3 = \ldots + h_{21}\Delta\theta_1 + h_2\Delta\theta_2 + F_2 + h_{23}\Delta\theta_3, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

dont la résolution reste toujours beaucoup plus simple (linéarité !) que la résolution des équations classiques non linéaires. Le sens des « couches » introduites ici est double. Ce sont, soit des couches superposées de matériaux différents (comme dans le cas de l'écorce terrestre), soit des couches de la même matière, couches « séparées » par les plans (les « lignes ») de glissement. De cette façon, les lignes de Tchernoff-Luders peuvent être introduites dans la théorie linéaire.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) *Zur Theorie der plastischen Bearbeitung*, u. s. w. Konstanz, 1948; *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1348; 245, 1957, p. 2173; *Actes du IXe Congr. Internat. de Mécanique appl.*, VIII, Bruxelles, 1957, p. 166.

(2) *Actes du Symposium de Chamonix sur les mouvements de la glace*, Union Géodés. et Géophys. Intern., Gentbrugge, 1958, p. 213.

HYDRAULIQUE. — *Contribution à l'étude de la phase initiale de la saltation.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse** et **Georges Pouzens**, transmise par M. Charles Camichel.

Un grain de fond venant buter contre une couche de grains au repos est, dans les conditions de l'expérience, soumis à une portance brusquement accrue et susceptible de provoquer son éjection.

La présente Note étudie quelques points relatifs à la phase initiale de la saltation d'un grain reposant sur le lit d'un courant peu turbulent lorsque ce grain est uniquement soumis à des forces hydrodynamiques. Exclusion est donc faite ici du cas où son éjection résulterait de la percussion d'un autre grain ou de toute autre cause.

Comme l'ont fait certains auteurs (1), nous considérons le cas d'un grain sphérique ou quasi tel reposant sur le fond, que le courant vient faire buter contre une couche uniforme de grains au repos, d'épaisseur égale ou supérieure au diamètre du grain considéré. On se propose de mettre en évidence les forces hydrodynamiques agissant sur ce grain dans la phase initiale de la saltation en déterminant expérimentalement la résultante des pressions exercées par le liquide sur un obstacle figurant ce grain lorsqu'on fait occuper successivement à cet obstacle diverses positions fixes au voisinage de la couche.

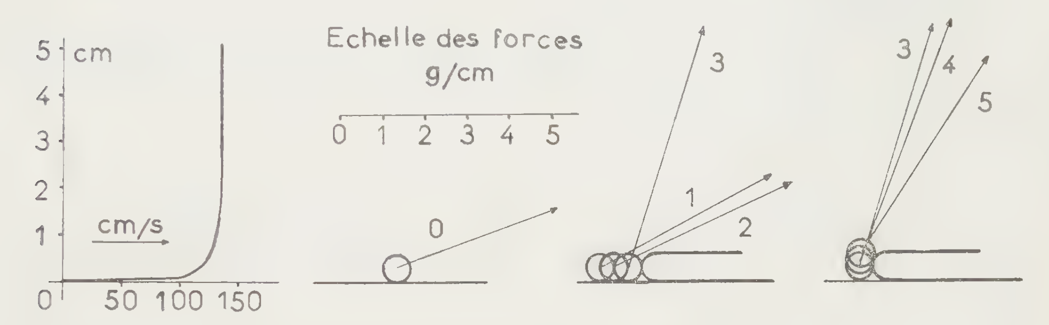
Pour des raisons de commodité expérimentale l'observation est faite, non sur un obstacle sphérique, mais sur un tube cylindrique horizontal de section circulaire disposé normalement à l'écoulement. Le cylindre (diamètre extérieur 6 mm, longueur 60 mm) est placé sur le fond d'une conduite horizontale de section rectangulaire (60 × 120 mm²) alimentée en eau par un bassin à charge constante. A l'aval du cylindre, et à une distance réglable de celui-ci, une plaque plane reposant sur le fond et occupant toute la largeur de ce dernier forme un seuil figurant la couche. La tranche amont de la plaque est parallèle à l'obstacle cylindrique. Selon les expériences, cette tranche est arrondie ou plane, d'épaisseur égale au diamètre du cylindre ou au double de celui-ci. Une prise de pression pratiquée dans la paroi du cylindre, au droit du plan médian de l'installation, permet le relevé de la répartition des pressions dans ce plan autour du cylindre. La zone d'observation est disposée au voisinage de l'entrée de la conduite afin que l'écoulement soit en bloc dans la majeure partie de la section droite. Le fond est lisse à l'amont du seuil.

La figure donne les résultats obtenus pour un seuil arrondi en demi-cercle, d'épaisseur égale au diamètre du cylindre, la vitesse dans l'axe de la conduite étant de 1,35 m/s. Dans ces conditions, la couche limite au fond a une épaisseur de l'ordre de 25 mm. Cette figure montre comment varient la grandeur et l'orientation de la résultante des pressions normales lorsque l'obstacle occupe successivement diverses positions fixes, numérotées de 0 à 5. Dans la position 0, l'obstacle est loin à l'amont du seuil; la couche limite de fond fait déjà apparaître une portance. Pour des positions plus rapprochées (1), (2), cette portance s'accroît, ce qui s'affirme encore plus nettement lorsque l'obstacle bute sur le seuil (position 3). Le phénomène persiste, quoique moins accentué, lorsque l'obstacle cylindrique quitte le fond tout en continuant de buter sur le seuil (positions 4 et 5).

Si une telle évolution de la résultante des pressions est qualitativement prévisible, du fait même des courbures des lignes de courant et de l'accroissement corrélatif des vitesses au droit des génératrices supérieures du cylindre, le rapide changement de grandeur et d'orientation de cette résultante décelé par les mesures lorsque l'obstacle touche le seuil est assez frappant. Il paraît constituer l'élément fondamental de l'origine de la saltation dans le cas envisagé, l'obstacle étant brusquement soumis, à son approche du seuil, à des forces brusquement accrues et dirigées vers le haut susceptibles de provoquer son éjection, tout au moins dans les conditions de l'expérience.

Sans doute, une telle expérience n'est-elle pas absolument représentative de la réalité. D'une part, on opère sur un cylindre et non sur un obstacle sphérique. D'autre part, les résultats sont observés pour des positions

fixes du cylindre et ils négligent de ce fait les phénomènes de régime transitoire inhérents au mouvement du grain [1], [2]. Enfin, on ne tient pas compte des actions de viscosité dans la couche limite de l'obstacle. Mais on peut sans doute penser que l'essentiel du phénomène y est représenté, tout au moins pour ce qui concerne la phase initiale de la saltation, c'est-à-dire celle au cours de laquelle le mouvement du grain commence à se produire.



Pour un seuil dont l'épaisseur est nettement supérieure au diamètre de l'obstacle, les phénomènes précédents ne sont observés que lorsque la génératrice supérieure de l'obstacle s'approche du plan définissant la surface supérieure du seuil, c'est-à-dire au moment où le grain a nettement perdu le contact avec le fond. Dans le cas contraire, l'action hydrodynamique est faible, ce qui doit tendre alors à maintenir le grain en place.

Des expériences identiques ont été effectuées avec un seuil à tranche plane normale au fond, ainsi qu'avec un obstacle de section ovale, figuratif d'un galet plat. Elles ont donné des résultats confirmant les précédents.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) P. Danel, R. Durand et E. Condolios, *La Houille Blanche*, n° 6, 1953, p. 815.

(2) L. Escande, *La Houille Blanche*, n° A, 1954, p. 275.

HYDRAULIQUE. — *Étude des oscillations et de la stabilité pour une chambre d'équilibre avec un coussin d'air.* Note (*) de M. **Josip Grčić**, transmise par M. Léopold Escande.

Si l'on étrangle la communication existant entre l'atmosphère et le plan d'eau dans une cheminée d'équilibre par un orifice relativement petit f_a, ou si on la bouche complètement, il se forme, au-dessus de l'eau dans la cheminée, un coussin d'air. Ce dernier diminue les amplitudes des oscillations de l'eau dans la chambre, provoquées par les changements de charge des turbines.

La figure 1 donne le schéma d'une cheminée d'équilibre avec coussin d'air,

ainsi que l'oscillation du plan d'eau (courbe en trait plein) et les variations de la pression par suite de la compression et l'expansion de l'air (courbe en pointillé).

Dans cette étude, nous traitons le problème de l'influence du coussin d'air sur les oscillations et la stabilité de la cheminée d'équilibre, en envisageant tout d'abord le cas où l'ouverture mettant en communication la chambre avec l'atmosphère est optimum ($f_a/\mathrm{F} =$ optimum), puis celui où cette ouverture est entièrement fermée ($f_a/\mathrm{F} = 0$).

1. *Influence du coussin d'air sur les oscillations du plan d'eau dans la cheminée d'équilibre.* — En tenant compte des notations de la figure 1, on peut écrire l'équation de continuité

(1) $$\mathrm{FW} = f\mathrm{V} + \mathrm{Q}_1$$

et l'équation dynamique

(2) $$\frac{\mathrm{L}}{g}\frac{d\mathrm{W}}{dt} + \mathrm{Z} \pm \frac{\mathrm{P}_a - \mathrm{P}_0}{\gamma} \pm h = 0.$$

où

$$h = \rho \mathrm{W}^2.$$

Si l'on utilise les valeurs relatives de Calame et Gaden [1]; et si l'on relie les équations (1) et (2), il en résulte l'équation différentielle

(3) $$v^* \frac{dv^*}{d\mathrm{Z}^*} + \frac{1}{2\pi}\frac{du^*}{dt^*} + \mathrm{Z}^* \pm \frac{p_0^*(\mathrm{Z}^* + r_0^*)}{l_0 - (\mathrm{Z}^* + r_0^*)} \pm r^* = 0,$$

on élargit dans cette dernière, sa forme connue jusqu'à présent, avec l'expression de l'influence de la compression de l'air lorsque $f_a/\mathrm{F} = 0$.

Nous avons calculé la montée maximum du plan d'eau $\mathrm{Z}_{\max}$ et la surpression maximum se composant de la colonne d'eau et de la compression d'air c'est-à-dire

$$\left(\mathrm{Z} + h_0 + \frac{\Delta \mathrm{P}}{\gamma}\right)_{\max},$$

pour la fermeture totale instantanée des turbines et pour différents volumes initiaux de l'air dans la cheminée $l_0\mathrm{F}$ (en supposant que dans la cheminée d'équilibre règne au-dessus du plan d'eau, avant la manœuvre des turbines, la pression atmosphérique P_0).

Sur la figure 2 sont donnés les résultats de ce calcul ainsi que, pour comparaison, les amplitudes maxima du niveau d'eau Z_0 dans une cheminée d'équilibre cylindrique classique, de même section F.

La montée maximum du plan d'eau $\mathrm{Z}_{\max}$ se lit sur la ligne limite en trait plein ($m = 0$) en fonction de divers volumes initiaux de l'air (paramètre « x » sur l'abscisse) alors que la plus forte surpression $[\mathrm{Z} + h_0 + (\Delta \mathrm{P}/\gamma)]_{\max}$ est marquée par la ligne en trait mixte ($m = 0$).

Vu les valeurs considérables de cette surpression, qui exige de fortes dimen-

sions du revêtement de la cheminée et du revêtement de la galerie, il est évident, que le coussin d'air avec $f_a/F = 0$ n'offre pas une solution économique, bien qu'il diminue considérablement les amplitudes des oscillations dans la cheminée d'équilibre.

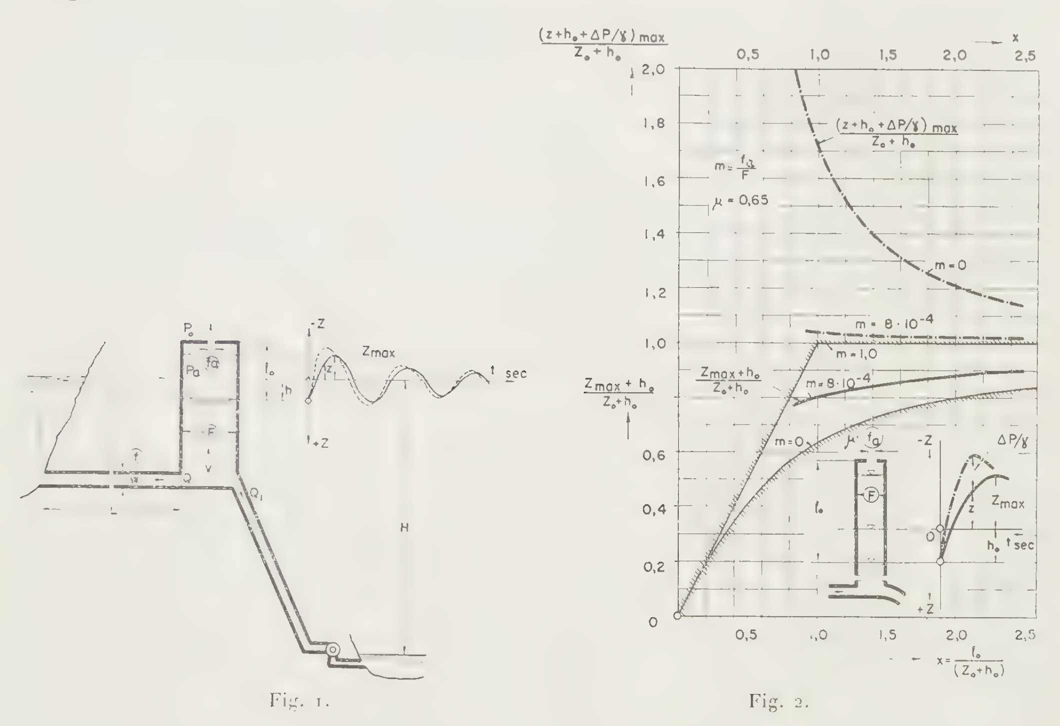


Fig. 1. Fig. 2.

Cependant si le coussin d'air a un orifice optimum f_a, la cheminée peut, dans ce cas, être économique. Si dans l'équation (3) nous observons la compression et l'expansion du coussin d'air à condition que

$$0 < \frac{f_a}{F} < 1,$$

l'équation (3) prend alors une forme très compliquée et elle ne peut plus être résolue analytiquement. Nous avons alors utilisé une méthode d'intégration graphique et d'itération. Par ce procédé, nous avons trouvé que

$$\left(\frac{f_a}{F}\right)_{\text{optimum}} = 8.10^{-4}$$

en supposant un coefficient de contraction $\mu = 0,65$.

Avec cette dimension de l'orifice, la plus grande surpression dans la cheminée ne dépasse pas la valeur qui aurait été obtenue avec l'amplitude maximum Z_0 dans la cheminée d'équilibre classique. La figure 2 montre la ligne d'amplitudes maximum des oscillations en masse, ainsi que la ligne

(en point) des plus grandes surpressions lorsque

$$m = \frac{f_a}{F} = 8.10^{-4}.$$

2. *Influence du coussin d'air sur la stabilité de la cheminée d'équilibre.* — Après avoir résolu l'équation (3) à condition que la puissance constante sur les turbines soit

$$(4)\qquad N = \eta\gamma Q\left(H + Z + \frac{P_a - P_0}{\gamma}\right)$$

et en supposant qu'il s'agisse d'oscillations d'amplitudes relativement petites, on obtient la condition de stabilité de la cheminée d'équilibre (si $f_a/F = 0$)

$$(5)\qquad F \geqq \frac{W^2}{2g}\,\frac{Lf}{h_0(H - h_0)}\left[1 + \frac{\dfrac{P_0}{\gamma}}{l_0\left(1 + \dfrac{|Z_{max}| + h_0}{l_0}\right)^2}\right].$$

C'est la condition connue de Thoma, élargie au moyen de l'expression entre crochets. L'expression entre parenthèses étant toujours plus grande que l'unité, les conditions de stabilité de la cheminée avec coussin d'air sans orifice sont moins avantageuses que celles de la cheminée d'équilibre classique. Si le coussin d'air a un orifice $f_a/F = 8.10^{-4}$ et si l'on résout les équations (3) et (4) au moyen de l'intégration graphique, on obtient un amortissement plus rapide des oscillations dans la cheminée, que celui obtenu avec une cheminée de type classique.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) CALAME et GADEN, *Théorie des chambres d'équilibre*, Paris-Lausanne, 1926.
A la différence des valeurs relatives de Calame et Gaden, on a

$$p_0^* = \frac{P_0}{\gamma Z_*} \qquad \text{et} \qquad r^* = \frac{\rho W^2}{Z_*}$$

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Variation de l'onctuosité des lubrifiants sous l'action de fortes pressions.* Note (*) de M. **GRÉGOIRE VOLOVICK**, transmise par M. René Thiry.

Dans le travail que relate la présente Note, nous nous sommes proposé d'étendre au domaine des hautes pressions (jusqu'à 800 kg/cm²) les études qui ont fait l'objet de Notes antérieures (1), (2), (3) sur les variations de l'onctuosité des huiles de graissage pour machines frigorifiques en fonction de la pression.

Pour arriver à ce but, nous avons construit, avec l'aide du Laboratoire

des Hautes Pressions, une bombe susceptible de tenir une pression de 1000 kg/cm^2. Cela nous a conduit à transformer l'onctuosimètre, de façon à diminuer son encombrement. Celui-ci a été réduit à 69 mm, alors qu'il était auparavant de 210 mm. Nous en avons profité pour substituer à la lecture directe des tensions des deux ressorts celle, beaucoup plus commode, de tensions électriques données par un millivoltmètre. Naturellement nous avons tracé la courbe d'étalonnage de ce dispositif.

Avant d'arriver à un fonctionnement satisfaisant de cet ensemble, nous avons rencontré de nombreuses difficultés :

1° Les manipulations sont naturellement toujours longues et délicates dans l'utilisation de pressions de cette importance;

2° Cinq fils électriques doivent sortir de la bombe, leur isolement et l'étanchéité à la sortie sont difficiles à réaliser;

3° Les ressorts eux-mêmes du dynamomètre paraissent présenter des irrégularités dans le comportement au moment de la mise en pression, celles-ci disparaissent du reste dès que la pression a été établie au bout d'un certain temps;

4° Un index glisse sur un fil résistant pour la mesure électrique de la tension des ressorts. Un bon contact est difficile à réaliser.

Actuellement, cet appareillage donne des résultats fidèles.

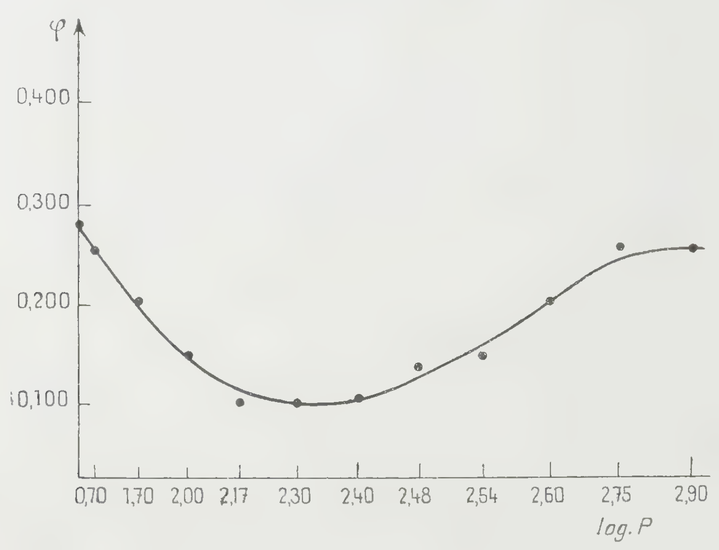
Nous insisterons sur les résultats que nous avons observés avec l'huile « A' incongelable pour machines frigorifiques » en présence d'azote et pour des pressions allant jusqu'à 800 kg/cm^2.

Ces résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous, accompagné de la courbe représentative. Celle-ci a été obtenue au bout de 360 mn, à une température de 20° C.

Pressions (kg/cm^2)		Onctuosité φ	
(kg/cm^2).	log p.	temps (mn).	A' incongelable.
1	0,00	360	0,276
5	0,70	»	0,250
50	1,70	»	0,200
100	2,00	»	0,150
150	2,17	»	0,110
200	2,30	»	0,100
250	2,40	»	0,108
300	2,48	»	0,140
350	2,54	»	0,150
450	2,60	»	0,200
600	2,78	»	0,250
800	2,90	»	0,250

Comme nous l'avons dit dans nos précédentes Notes, pour chaque valeur de la pression, l'onctuosité varie en passant par plusieurs paliers

provisoires pour finalement se stabiliser à une valeur définitive. C'est uniquement cette dernière valeur que nous avons portée en ordonnée sur la courbe ci-dessus pour les différentes valeurs de la pression correspondant aux points expérimentaux.



Huile A′ incongelable. P = de 760 mm à 860 kg/cm² Az. $t° = 20°$ C.

Conclusion. — Les expériences que nous avons décrites montrent le rôle extrêmement important joué par la pression du gaz sur la nature du contact de l'huile avec le cylindre. Jusqu'à 200 kg/cm² d'azote, l'adsorption du gaz par la paroi croît avec la pression, le gaz tend de plus en plus à se substituer au lubrifiant et l'onctuosité diminue. Ce phénomène est réversible. A partir de 200 kg/cm² d'azote, le comportement de l'onctuosité se renverse. L'onctuosité croît et entre 600 et 800 kg/cm² d'azote, elle reprend presque la même grandeur qu'à la pression normale.

Il est probable que la couche formée par les assises moléculaires du lubrifiant sur le cylindre se présente, sous ces pressions, comme une lame de substance plastique, onctueuse et résistante.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) *Voir* Volovick, *Groupement Français pour le développement des recherches aéronautiques*, Note technique n° 23.

(2) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1354

(3) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 916.

ASTRONOMIE. — *Sur la région centrale de la Galaxie.*
Note (*) de M. **Jean Dufay**, présentée par M. André Danjon.

Le brillant nuage stellaire découvert par photographie infrarouge dans la direction du centre de la Voie lactée doit bien appartenir, comme le Grand Nuage du Sagittaire, à la condensation centrale galactique et non aux bras de spirale passant à 1,5 et 3,0 kpc du Soleil. On évalue les dimensions approximatives de la condensation centrale et les distances probables des nuées absorbantes interposées.

1. Le Grand Nuage du Sagittaire, à quelques degrés au-dessous du centre galactique, contient beaucoup de variables du type *RR Lyræ* et d'autres astres caractéristiques de la population II. Sa distance au Soleil, évaluée par Baade ([1]) est environ 8,7 kpc. Il appartient donc certainement à la condensation centrale de la Voie lactée.

Dans la région même du centre, pauvre en étoiles sur les photographies ordinaires, les radiations du proche infrarouge, moins absorbées par les nuées de poussière, montrent un autre nuage brillant ([2]), que nous avons complètement résolu en étoiles ([3]). Kaliniak, Krassovsky et Nikonov ([2]) pensent que l'ensemble constitué par le Grand Nuage (A), le nuage infrarouge (B) et la bande sombre intermédiaire (C) représente la condensation centrale, autour du noyau de la Galaxie.

2. Cependant l'étude de la raie 21 cm de l'hydrogène ([4]) et la recherche des géantes bleues ([5]), ([6]), ont mis en évidence deux bras de spirale passant, dans la direction du centre, à 1,5 et 3,0 kpc du Soleil. On pourrait être tenté de rattacher le nuage B à l'un d'eux. A ceux-ci appartiennent sans doute un certain nombre d'étoiles brillantes en infrarouge, géantes de types avancés relativement proches. Mais il paraît impossible que les nombreuses étoiles faibles environnantes représentent la séquence principale des mêmes bras. Elles ont, en effet, un éclat comparable à celui des étoiles les plus brillantes du nouvel amas globulaire découvert sur nos photographies infrarouges ([7]), qui doivent être des géantes rouges de la population II, 100 fois plus lumineuses au moins que la majorité des étoiles dans la séquence principale de la population I. Or, comme l'amas N. G. C. 6522 fait partie du nuage A ([1]), le nouvel amas globulaire fait visiblement partie du nuage B. Les étoiles de faible éclat apparent qui l'entourent, situées pratiquement à la même distance, seraient donc elles aussi très lumineuses.

3. Si l'ensemble A + B + C constitue un nuage stellaire unique, il est plausible d'admettre qu'avant toute absorption les régions A, B et C avaient sensiblement la même brillance moyenne. C'est ainsi qu'à partir des mesures photométriques faites sur des clichés à petite échelle, où les nuages n'étaient pas résolus en étoiles, nous avons évalué, dans trois

bandes spectrales, les différences d'absorption en magnitudes $b - a$ devant B et devant A ([3]). L'absorption photographique totale a devant A est, d'autre part, assez bien connue, d'après l'excès de couleur de l'amas N. G. C. 6522 et les valeurs correspondant aux deux autres bandes spectrales s'en déduisent aisément au moyen de la courbe d'absorption de Stebbins et Whitford, puisqu'il n'y a pas d'absorption neutre dans la Voie lactée ([8]). Par addition on obtient les absorptions b données dans le tableau ci-après. Elles diffèrent de moins de 0,1 magn de nos premières évaluations. La révision des données d'observation nous a conduit, en effet, à majorer un peu les différences $b - a$, mais aussi à ramener l'absorption photographique a de 2,60 magn ([1]) à 2,18 magn et les deux corrections se compensent approximativement.

λ (μ).	a.	b.	b'.	b''.	c.
0,445	2,18	5,05	(5,05)	5,00	9,9
0,656	1,24	2,87	2,87	2,85	5,6
0,830	0,73	1,86	1,69	1,67	3,3

Avec $b = 5{,}05$ magn en bleu, la courbe de Stebbins et Whitford donnerait, pour les deux autres longueurs d'onde, les valeurs b', peu différentes de b. L'hypothèse de l'égalité de la brillance moyenne en A et en B paraît ainsi justifiée, car si la brillance initiale de B était seulement deux fois plus petite ou deux fois plus grande que celle de A, la différence $b' - b$ atteindrait déjà $\pm 0{,}32$ magn pour $\lambda = 0{,}656\ \mu$ (au lieu de 0,00) et $\pm 0{,}57$ magn pour $\lambda = 0{,}83\ \mu$ (au lieu de $-0{,}17$).

L'erreur commise en négligeant par rapport à la brillance de la haute atmosphère celle du nuage stellaire vu à travers les nuées opaques de la région C ([3]), tout à fait insignifiante en bleu, peut expliquer l'écart résiduel $b' - b$ dans le proche infrarouge. On en tire un ordre de grandeur plausible de l'absorption c pour $\lambda = 0{,}445\ \mu$ et les valeurs relatives aux deux autres longueurs d'onde s'en déduisent à l'aide de la courbe d'absorption.

L'absorption b peut être encore calculée d'une manière tout à fait indépendante à partir de l'*excès de couleur rouge* (0,719 μ) *moins infrarouge* (1,03 μ) de la région B, qui, d'après Stebbins et Whitford ([9]), vaut 1,5 magn. On obtient ainsi les valeurs b'', pratiquement identiques aux précédentes.

Tenant compte d'une absorption photographique de 5 magn devant B, nous pouvons tenter maintenant d'évaluer la distance du nouvel amas globulaire. La magnitude photographique de ses étoiles les plus brillantes est voisine de 18,5. En assimilant celles-ci aux géantes rouges de la population II, de magnitude absolue $M_{pg} = -1{,}1$, on trouve la distance 8,3 kpc, qui est celle du centre galactique.

4. Bien qu'un tel accord numérique soit en partie fortuit, il semble bien établi que le nuage infrarouge B appartient à la condensation centrale. Celle-ci, comprenant l'ensemble A + B + C, mesurerait environ 2kpc normalement au plan galactique, sur 3,5 à 4 kpc. Le rapport de ces dimensions au diamètre équatorial de la spirale serait ainsi à peu près le même dans la Galaxie et dans N. G. C. 4565, spirale Sb vue de profil ([10]). Le bras le plus interne, découvert par Van Woerden, Rougoor et Oort ([11]) à moins de 2,5 kpc du centre paraît donc très proche de la condensation centrale, dont la radiosource *Sagittarius A* peut constituer le noyau.

5. Cherchons enfin à localiser les nuées absorbantes. Les géantes bleues étudiées par Hiltner ([6]) devant A et C présentent des excès de couleur indépendants de leurs distances, comprises entre 1 et 5 kpc. Leur rougissement est donc causé par des nuages proches ($r \leqq 1$ kpc). Cette conclusion, conforme à l'opinion de Bok et Van Wijk ([12]), s'accorde bien avec nos dénombrements d'étoiles par magnitudes ([10]).

Pour les étoiles qui se projettent sur A, l'absorption photographique A_{pg}, évaluée en multipliant par 3,8 l'excès de couleur moyen B — V ([13]) est 2,2 magn, soit exactement la valeur adoptée pour l'absorption totale devant A. Il n'y aurait donc pratiquement pas d'absorption devant le Grand Nuage à plus de 1 kpc du Soleil. Pour les étoiles vues devant C, A_{pg} atteint 4,1 magn. Il est possible que les nuages absorbants proches soient localement plus opaques devant C, mais l'assombrissement de cette région doit être en grande partie attribuée à des nuages plus éloignés que les géantes bleues de Hiltner ($r \geqq 4$ ou 5 kpc). S'ils étaient associés au bras le plus interne ($r \simeq 5,7$ kpc), leur hauteur normale au plan galactique serait de l'ordre de 230 pc et tout à fait comparable à celle des nuages d'hydrogène émettant la raie 21 cm dans les bras internes de la Galaxie ([4]).

(*) Séance du 26 janvier 1959.

([1]) *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 58, 1946, p. 249.

([2]) A. A. KALINIAK, V. I. KRASSOVSKY et V. B. NIKONOV, *Doklady Akademii Nauk, Moscou*, 66, 1949, p. 25; *Izvestia Observatoire de Crimée*, 5, 1951, p. 119; D. OSTERBROK et S. SHARPLESS, *Astrophys. J.*, 115, 1952, p. 140; J. DUFAY, J. H. BIGAY et P. BERTHIER, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 120; J. DUFAY, *Sky and Telescope*, 12, 1952, p. 41.

([3]) J. DUFAY, J. H. BIGAY, P. BERTHIER et J. TEXEREAU, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1284; J. DUFAY, J. H. BIGAY et J. BERTHIER, *Vistas in Astronomy*, 2, London, 1956, p. 1539.

([4]) K. K. KWEE, C. A. MULLER et G. WESTERHOUT, *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands*, 12, n° 458, 1954, p. 211; M. SCHMIDT, *Ibid.*, 13, n° 475, 1957, p. 247.

([5]) W. W. MORGAN, A. E. WHITFORD et A. D. CODE, *Astrophys. J.*, 118, 1953, p. 318.

([6]) W. A. HILTNER, *Astrosphys. J.*, 120, 1954, p. 41.

([7]) J. DUFAY, P. BERTHIER et B. MORIGNAT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 478.

([8]) J. DUFAY, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 496.

(9) *Astrophys. J.*, 106, 1947, p. 235.

(10) J. Dufay, *L'Astronomie*, 71, 1957, p. 265; *Acta Astronomica Sinica*, 5, 1957, p. 182.

(11) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1591.

(12) *Astron. J.*, 57, 1951, p. 213.

(13) J. Dufay, *Nébuleuses galactiques et matière interstellaire*, Paris, 1954, p. 246.

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les régions très ionisées de la matière interstellaire.* Note de Mme **Anne-Marie Rozis-Saulgeot**, présentée par M. André Danjon.

Nous établissons ici un parallèle entre les propriétés des régions très ionisées de la matière interstellaire et les propriétés supraconductrices des métaux aux très basses températures. Cette analogie conduit à donner une description assez nouvelle de certaines régions de la matière interstellaire.

La description esquissée ici serait applicable aux régions très ionisées de la matière interstellaire (régions dites H II).

Les hypothèses de base faites sur ces régions sont les hypothèses classiques :

Densité faible ($n = 1$ ou quelques atomes par centimètre cube).

Température de l'ordre de 10 000° K.

Conductibilité électrique très élevée.

L'hydrogène est complètement ionisé et les électrons se trouvent dans les conditions dites du « free-spiraling » (1).

Enfin, nous admettrons que la région étudiée est plongée dans le champ galactique : champ uniforme faible ($H_0 \simeq 10^{-6}$ gauss).

Nous allons démontrer les propriétés suitvanes :

A. *Diamagnétisme parfait. Induction magnétique nulle à l'intérieur de la substance ionisée* ($B = 0$). — Il est connu qu'un gaz complètement ionisé se comporte, en l'absence d'une enveloppe réfléchissante, comme une substance diamagnétique.

Nous allons montrer que dans une région ionisée « H II » ce diamagnétisme annule l'induction magnétique.

Pour la commodité, nous introduisons le moment magnétique $\vec{\mu}$ auquel la particule en rotation est équivalente.

Si la particule la plus voisine est en moyenne à une distance r, le champ induit par la première à l'emplacement de la seconde vaut

$$\vec{b} = \frac{2\vec{\mu}}{r^3}$$

Calcul de μ. — La particule a une vitesse d'agitation thermique w. On démontre que $\vec{\mu} = W_\perp / H$, $W_\perp$ étant la composante perpendiculaire au champ de l'énergie cinétique. On a également $W_\perp = nkT$.

Valeurs numériques :

$$H = H_0 = 10^{-5}\ \text{gauss}, \qquad k = 1,28.10^{-16}, \qquad T = 10^{4}\,^{\circ}\mathrm{K}, \qquad n = 1.$$

On trouve : $\vec{\mu} = 1,28.10^{-6}$. Si $n = 1$, $r = 1$ cm, $b = 2\mu/r^3 = 2\mu = 2,56.10^{-6}$.

On voit donc que le champ induit par un électron en giration annule exactement le champ H_0 extérieur. Si la densité était un peu plus forte, l'effet se produirait *a fortiori*.

Cet effet ($B = 0$) est ce qu'on appelle le Diamagnétisme parfait.

Avec $B = (1 + 4\pi K)H$ il implique $K = -1/4\pi$, valeur extrêmement élevée si on la compare aux valeurs de K des solides diamagnétiques usuels $K \sim 10^{-6}$.

L'effet ne se produirait pas si les électrons ne pouvaient « boucler » plusieurs spires entre les collisions. Il faut aussi inversement qu'il y ait assez d'électrons libres et que leur énergie cinétique soit suffisante. Ces conditions sont bien réalisées dans une région « H II ». Elles ne sont pas réalisées, par exemple, dans un nuage obscur (H I) ou dans le vide interstellaire.

B. *Apparition de courants en surface.* — Nous venons de montrer que l'induction magnétique dans le milieu ionisé est nulle. Le champ à l'extérieur est le champ uniforme H_0. (Nous le supposons, pour simplifier, parallèle à la frontière.)

Entre les deux, il y a nécessairement une zone de transition où le champ est inhomogène et présente un gradient $\Delta H/\Delta Z$.

Il est connu que dans ce cas les particules chargées qui se trouvent dans la région de champ non homogène subissent une dérive ou « drift » à angle droit du plan défini par H_0 et $\Delta H/\Delta Z$.

Il résulte de cette dérive un courant en surface localisé dans la pellicule superficielle où se trouve le champ inhomogène.

C. *Actions mécaniques. Confinement.* — Il est connu que les particules chargées tendent à être réfléchies par une région où le champ s'accroît.

Avec un champ nul à l'intérieur de la masse ionisée, toutes les particules sont réfléchies quel que soit leur angle d'incidence. Les particules ionisées ne peuvent franchir la région où le champ est inhomogène : elles sont confinées.

D. *Application à la théorie des bords brillants.* — A la limite de la zone ionisée (Sphère de Strömgren), deux cas peuvent se produire :

α. Il n'y a aucune matière présente. Les courants en surface circulent, mais ils ne donnent lieu à aucun phénomène lumineux particulier, en raison de l'ionisation totale et de la faible densité.

β. Il y a un nuage obscur (matière dense et froide) situé en partie à l'intérieur de la sphère de Strömgren.

A la frontière entre les deux régions, les courants et le gradient de champ apparaissent comme précédemment. Les particules froides (hydrogène non

ionisé) diffusent vers la région chaude. Elles sont soumises d'une part au rayonnement ionisant de l'étoile excitatrice, d'autre part au contact de la matière chaude. Elles sont donc dans des conditions favorables à l'émission lumineuse ([3]). Au contraire, les particules rapides de la région H II ne peuvent traverser l'écran magnétique qui les confine. La luminosité tombe brusquement à la limite du nuage obscur. Nous expliquons ainsi la courbe de lumière des bords brillants : limite nette du côté du nuage obscur, diffuse et lentement décroissante du côté de la région ionisée.

Analogie avec les propriétés des supraconducteurs. — La description esquissée ici nous a été suggérée par une analogie qui nous a frappée entre l'état d'un gaz interstellaire entièrement ionisé et un solide supraconducteur.

Cette analogie porte sur les points suivants :

1° *Résistance extrêmement faible.* — On sait que la supraconductivité des métaux est caractérisée par le fait que leur résistance tombe brusquement à zéro en dessous d'une certaine température (de l'ordre de quelques °K). Il résulte alors des lois de Maxwell que $d\mathrm{B}/dt = 0$. On ne peut plus produire aucune variation de l'induction magnétique dans la substance. Cette propriété s'applique aussi aux gaz ionisés, où la résistance est très faible (lignes de forces « gelées »).

2° *Diamagnétisme parfait. Induction magnétique nulle.* — L'expérience a montré que dans les supraconducteurs les lignes de force sont non pas gelées mais expulsées hors du semi-conducteur lors du passage à la supraconductibilité (effet Meissner). L'induction magnétique prend la valeur constante $\mathrm{B} = 0$. Il y a diamagnétisme parfait.

Nous avons montré que, dans la matière ionisée des régions H II, un effet identique s'explique par des considérations microscopiques.

3° *Courants en surface. Profondeur de pénétration du champ magnétique.* — Au passage à la supraconductibilité, il s'établit, dans une mince pellicule superficielle ($\simeq 10^{-6}$ cm) des courants induits qui persistent indéfiniment (résistance nulle). Le champ magnétique extérieur s'annule progressivement vers l'intérieur dans une épaisseur du même ordre : c'est la profondeur de pénétration. La théorie de London, donnant les équations du champ et des courants peut être appliquée, *mutatis mutandis*, aux gaz ionisés. Ce sera l'objet d'un travail ultérieur.

4° *Effets mécaniques.* — Nous avons montré que le gaz ionisé est confiné par le champ extérieur.

De même, dans un solide supraconducteur s'exercent des forces qui sont toujours dirigées vers *l'intérieur* du solide (tensions de London).

([1]) C'est-à-dire qu'en présence d'un champ magnétique, les électrons exécutent beaucoup de « boucles » entre deux collisions.

(²) Les particules > o tournant en sens contraire des particules < o sont équivalentes à un courant de même sens. Leur effet s'ajoute à celui des électrons.

(³) On admet maintenant que la luminosité des bords brillants a la même origine que la brillance générale de la région ionisée. (Absence de transitions interdites, etc.)

ÉQUATIONS D'ÉTATS. — *Variation avec la pression des chaleurs spécifiques* C_v *et* C_p *jusqu'à* 900 atm *et aux températures* 300, 400, 500, 600, 700 *et* 800° C. Note (*) de MM. **Jean Saurel** et **Alfred Lecocq**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Une étude expérimentale de l'azote effectuée jusqu'à 1000° C et 1000 atm. a conduit à représenter les valeurs du produit PV de ce gaz, par des développements isothermes, non limités *a priori*, du type « viriel » (¹). A partir de ces

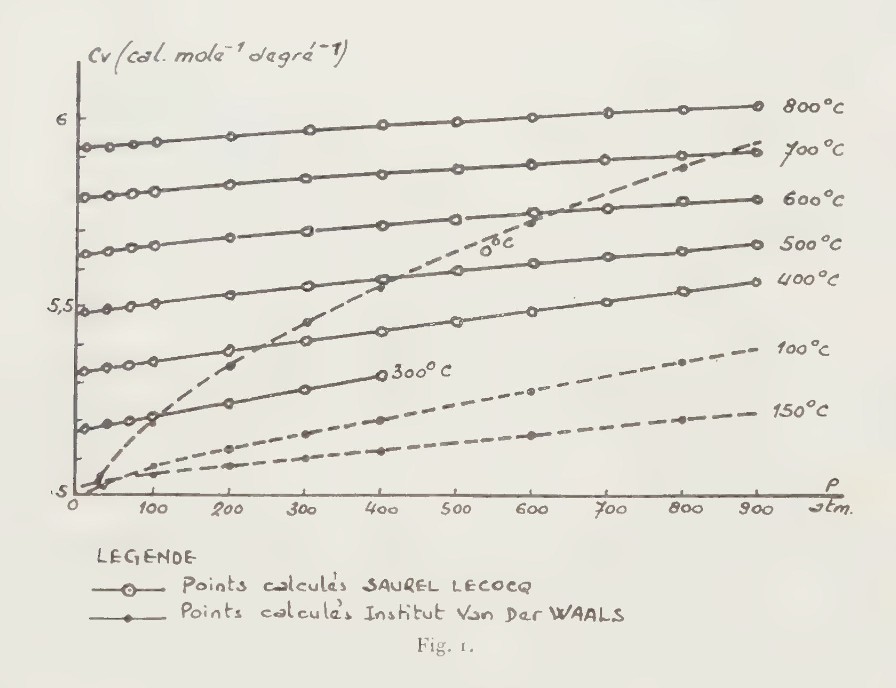


Fig. 1.

développements, nous avons pu calculer certaines fonctions thermodynamiques à l'aide des formules classiques (²), (³), (⁴), par une méthode de calcul exposée antérieurement (²). Par la même méthode, nous avons calculé les variations ΔC_v et ΔC_p des chaleurs spécifiques C_v et C_p quand la pression croît de 1 à P atm. La variation C_v a été calculée par la relation

(1)
$$\Delta C_v = \int_{V_1}^{V_P} T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V dV.$$

Nous en avons ensuite déduit C_p par la relation

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \tag{2}$$

La figure représente les isothermes de C_v. Les courbes en trait pointillé ont été déterminées à l'Institut Van der Waals ([6]) pour les températures 0,50

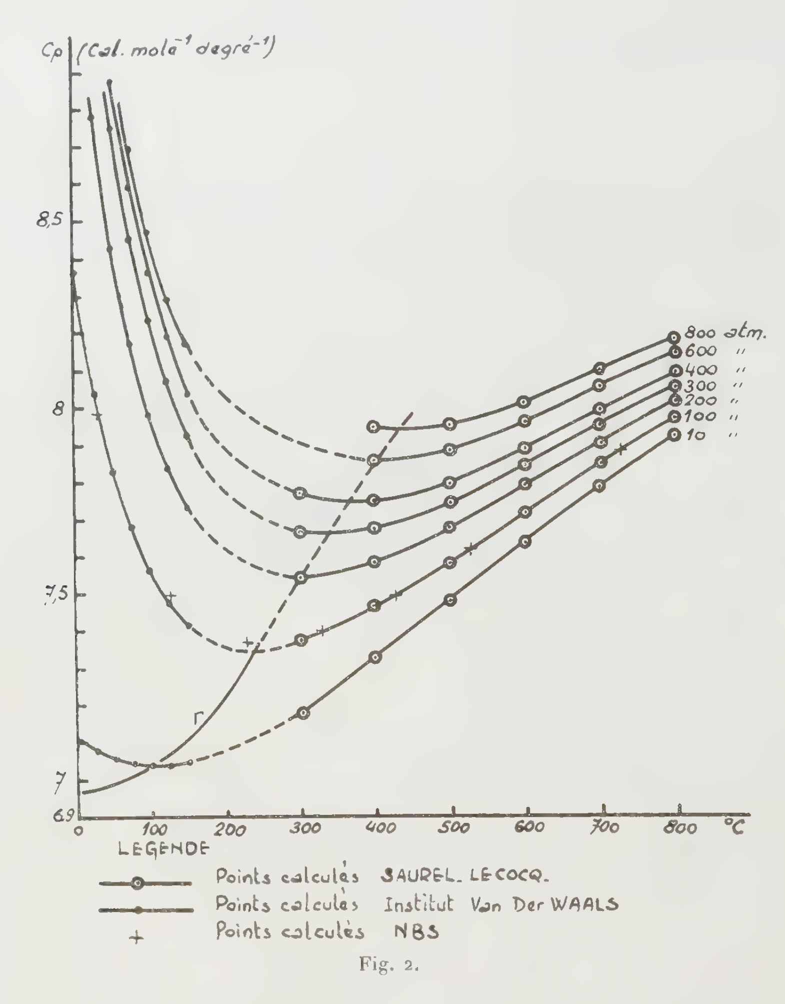


Fig. 2.

et 100° C. On voit que les isobares de C_v présentent un minimum. Le raccordement de nos isobares et de celles de l'Institut Van der Waals n'est pas très satisfaisant.

La figure 2 représente les isobares de C_p. Le raccordement en trait pointillé de nos isobares et de celles de l'Institut Van der Waals est beaucoup plus satisfaisant que dans le cas des isobares de C_v.

Les croix représentent des valeurs données par le N. B. S. ([5]). La partie

pleine de la courbe Γ des minimums des isobares de C_p correspond aux valeurs tabulées par le N. B. S.

Deming et Shupe ([7]) ont publié des valeurs de la variation ΔC_p de C_p avec la pression jusqu'à 600° C, valeurs établies d'après les résultats de détermination d'équation d'état de Bartlett ([8]) jusqu'à 400° C. Les écarts entre les deux séries de valeurs sont au maximum de 6 % à 300° C et 4 % à 400° C, ce qui peut être considéré comme satisfaisant. Par contre, aux températures 500 et 600° C, pour lesquelles Deming et Shupe ont dû extrapoler les résultats de Bartlett, le maximum des écarts atteint respectivement 15 et 30 %.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) J. Saurel, *Thèse*, Paris, 1958; *J. Rech. C. N. R. S.*, **42**, 1958, p. 20.

(2) J. Saurel et A. Lecocq, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2586.

(3) J. Saurel et A. Lecocq, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3025.

(4) J. Saurel et A. Lecocq, *J. Phys. Rad.*, (sous presse).

(5) National Bureau of Standards, Washington, Circular 564, 1955.

(6) A. Michels, R. J. Lunbeck et G. J. Wolkers, *Appl. Sc. Res.*, A 3, 1952, p. 197.

(7) W. E. Demimg et L. S. Shupe, *Phys. Rev.*, **37**, 1931, p. 638.

(8) E. P. Bartlett et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 1928, p. 1275.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la détermination d'un critère de la conduction en surface des isolants solides.* Note (*) de M. **Robert Lacoste**, transmise par M. Charles Camichel.

L'emploi d'un système d'électrodes rectilignes et parallèles constituées par dépôt métallique sur l'échantillon en essai, permet de déterminer, pour une direction donnée sur sa surface, la courbe de variation de la résistance spécifique en fonction de la distance entre électrodes. On peut déduire de l'extrapolation de cette courbe un critère de conduction en surface.

Les lignes de courant de conduction qui apparaissent entre deux électrodes disposées sur la même surface d'un corps isolant et portées à des potentiels différents, se répartissent en des trajets superficiels et volumiques. Ces cheminements différents sont traditionnellement caractérisés par deux résistivités : la résistivité *superficielle* qui dépend autant de l'état mécanique et physique de la surface du corps que de sa substance propre, et la résistivité *volumique* essentiellement fonction de cette dernière donnée.

Si la détermination de cette seconde caractéristique ne présente pas de difficulté particulière, tout au moins lorsque le matériau est homogène et isotrope, il n'en va pas de même de la première, puisqu'il est difficile de dissocier du courant volumique le courant circulant dans le film superficiel. D'autre part, l'épaisseur de ce film n'est pas définissable et ne peut

davantage être considérée comme nulle, la résistance correspondante devenant alors infinie.

Ces considérations nous ont conduit à abandonner le terme même de résistivité superficielle dont la définition et la détermination classiques sont par trop imprécises et à proposer un critère de conduction en surface dont la détermination fasse appel à une méthode de limite.

On utilise pour cela le système d'électrodes représenté sur la figure 1. Elles sont constituées de bandes conductrices, rectilignes, parallèles et de largeur négligeable, prolongées par des éléments de garde qui assurent la symétrie cylindrique du champ dans la partie utile de l'éprouvette étudiée. L'ensemble des électrodes proprement dites et de leurs éléments

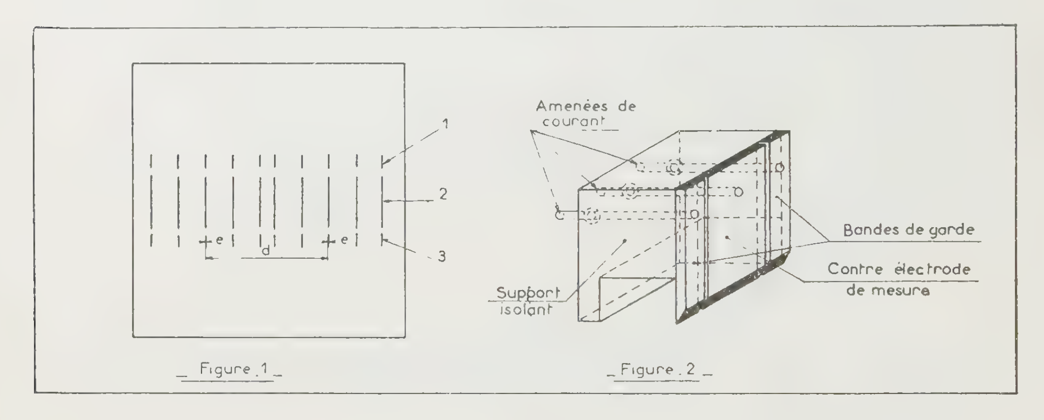


Figure 1 — Figure 2

de garde est déposé sur la surface du matériau par métallisation sous vide, suivant la méthode que nous avons déjà décrite dans une précédente Note [1].

L'application de la tension est réalisée au moyen de deux contre-électrodes dont la forme est donnée par la figure 2 et qui comportent chacune trois amenées de courant métalliques montées sur un même support isolant et s'appliquant respectivement sur les parties 1, 2 et 3 (*fig.* 1) de l'électrode déposée.

Le tracé théorique du réseau des lignes de courant et des équipotentielles autour de deux des électrodes de largeur e, ainsi constituées, peut être obtenu à partir de la transformation de Schwarz faisant appel, dans ce cas particulier, à des intégrales elliptiques [2]. Il suffit cependant d'un tracé expérimental, en milieu continu sur papier conducteur au carbone par exemple, pour se rendre compte immédiatement de la concentration des lignes de courant au voisinage de la surface lorsque la distance d entre les deux électrodes tend vers zéro (*fig.* 3 *a*, 3 *b*, 3 *c*).

La méthode proposée découle immédiatement de cette constatation : on mesure la résistance R entre les couples successifs d'électrodes caractérisées par leur distance d et l'on trace la courbe des variations du

rapport R/d en fonction de d : l'ordonnée à l'origine de cette courbe extrapolée définit le critère de conduction en surface que nous proposons.

La mise en œuvre de cette méthode peut être conduite de deux façons :

— Ou bien on métallise les électrodes deux par deux en procédant de l'extérieur vers l'intérieur de la surface étudiée afin que la présence de bandes conductrices intermédiaires ne perturbe pas les mesures; cette façon de procéder est longue et risque de modifier l'état de surface initial au cours de nombreuses manipulations;

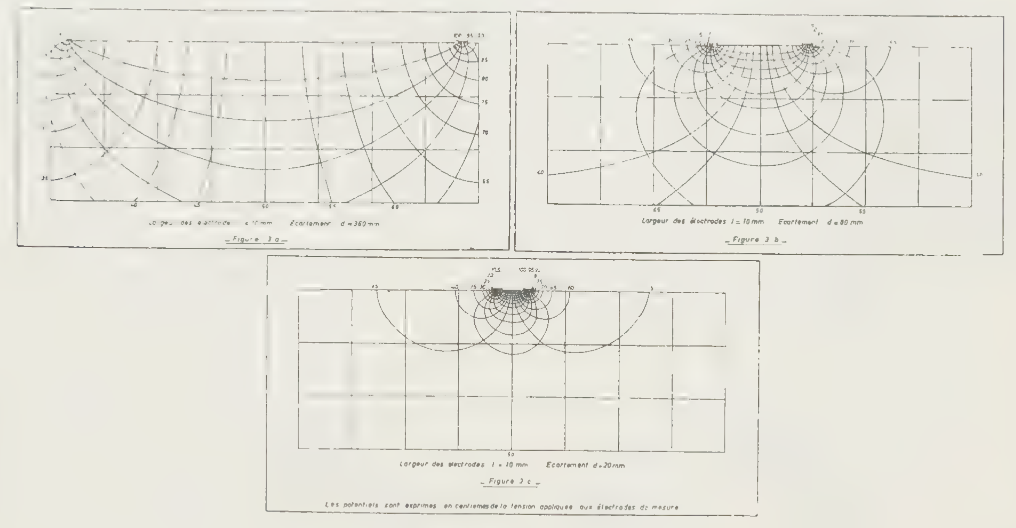


Fig. 3 *a*, 3 *b* et 3 *c*.

— Ou bien, la métallisation est opérée en une seule fois et l'on est alors conduit à utiliser des bandes de largeur très faible. Cette disposition est particulièrement recommandée d'autant que la diminution de e améliore la répartition des lignes de courant au voisinage de la surface.

On voit donc que le critère proposé, exprimé sous la forme d'une résistance par unité de longueur et obtenu par un passage à la limite, permet de caractériser la conductibilité d'une surface de façon beaucoup plus intrinsèque que ne l'implique la mesure classique de la résistivité superficielle. Sa détermination extrêmement simple permet de l'utiliser pour des isolants quelconques, hétérogènes ou anisotropes, tels par exemple les matériaux stratifiés. Enfin, l'extrême souplesse du dispositif d'électrodes, qui peut être modifié à volonté, rend son application possible quel que soit l'état mécanique ou physique de la surface étudiée.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) R. Lacoste, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1609.

(2) É. Durand, *Électrostatique et magnétostatique*

SEMI-CONDUCTEURS. — *Forces photo magnétomécaniques sur les jonctions p-n soumises à un éclairement non uniforme.* Note (*) de M. **Peter Gosar**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Résultats d'expériences faites avec des jonctions de silicium, de géométrie spéciale, placées dans un champ magnétique et éclairées de façon non uniforme.

On suspend à un fil de torsion une jonction *p-n* de silicium. La jonction est placée dans un champ magnétique parallèle à sa surface (*fig.* 1 *b*). La jonction a une structure géométrique représentée sur la figure 1 *a*, elle est préparée par diffusion de bore dans des plaquettes de silicium de type *n*, de diamètre 20 mm et d'épaisseur 1 mm, sa profondeur est de 1 à 3 μ. La couche *p* est ensuite enlevée par décapage sur l'aire non hachurée de la figure 1 *a*. La position de la fente F par rapport à l'axe de la suspension est indifférente.

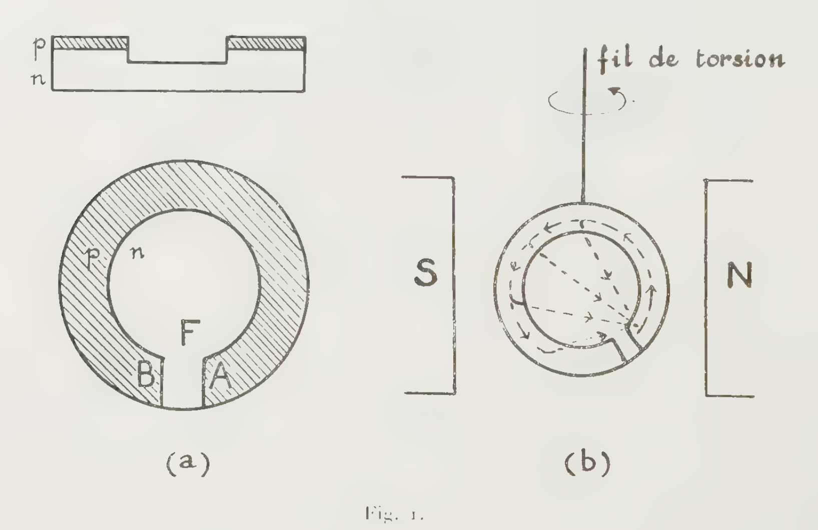


Fig. 1.

En dirigeant un pinceau lumineux sur le bord A de la fente F, on observe une rotation de la cellule. Si l'on éclaire le bord opposé B de la fente, la cellule tourne en sens inverse. Le sens de rotation est aussi inversé si l'on change le sens du champ magnétique. Le couple de rotation est proportionnel à l'intensité d'illumination et à l'induction magnétique.

L'explication de cette expérience est la suivante. Dans la partie éclairée A du semi-conducteur, la lumière crée des paires électron-trou, qui, séparées par la barrière de la jonction, donnent naissance à un courant. Des lignes de courant sont représentées sur la figure 1 *b*. Dans la couche *p*, le courant circule de A aux parties non éclairées. Aux points non éclairés, il passe de la couche *p* à la couche *n* par suite de la tension photovoltaïque. Il retourne en A,

dans la couche n, par le chemin de moindre résistance. La distribution du courant dans la plaquette dépend de la résistivité des couches p et n. Les boucles de courant sont toutes dans le même sens à cause de la géométrie spéciale de la cellule; il en résulte, dans un champ magnétique, un couple électromagnétique qui produit la rotation observée. Les lois de cet effet, telles qu'on les a décrites, se trouvent ainsi expliquées.

Pour permettre de juger de l'ordre de grandeur du couple, on considère une jonction ayant la forme d'un anneau circulaire de rayon r, dont la couche p est interrompue par une fente F. La largeur de l'anneau est très mince et l désigne sa longueur moyenne ($l = 2\pi r$). On éclaire la jonction au point E défini par son abscisse curviligne x_0, égale à la longueur de l'arc FE. On suppose très faibles les résistivités respectives des couches p et n : la densité du courant à travers la jonction, en direction de la couche n, est alors approximativement la même en tous les points non éclairés. Si i_0 désigne le courant total créé par la lumière, le courant à travers la jonction dans l'unité de longueur d'arc de l'anneau est i_0/l. Le courant qui traverse la jonction au point d'abscisse curviligne x retourne en E, dans la couche n, par deux voies, de longueur respective $|x - x_0|$ et $l - |x - x_0|$: le courant dans chaque voie est inversement proportionnel à la longueur de la voie. Il en résulte un courant circulant autour de l'anneau, de sens positif si $x_0 < l/2$, et de sens négatif, si $x_0 > l/2$. Ce courant est égal à

$$i = \frac{i_0}{l^2}\int_0^l (x - x_0)\,dx = \frac{i_0}{l}\left(\frac{l}{2} - x_0\right). \tag{1}$$

Le moment magnétique correspondant est :

$$\mathrm{M} = \frac{i_0}{l}\left(\frac{l}{2} - x_0\right)\pi r^2.$$

Le moment diminue, quand le pinceau lumineux s'éloigne de la fente dans la couche p; il s'annule et change de signe pour $x_0 = l/2$. On obtient la valeur maximum du moment pour $x_0 = 0$:

$$\mathrm{M}_{\max} = \frac{\pi r^2 i_0}{2}.$$

Ce moment maximum est équivalent au moment d'un circuit circulaire de rayon r, traversé par le courant $i_0/2$. Le courant créé par la lumière peut atteindre quelques milliampères pour les dimensions de cellule qui ont été indiquées, et pour un éclairage intense.

On a réalisé une autre expérience mettant en évidence ces forces électromagnétiques. Une cellule semblable à la précédente, mais dépourvue de fente F, est équipée d'un axe de rotation perpendiculaire à la surface; seule une partie de la cellule est placée dans un champ magnétique (*fig.* 2). Quand on éclaire

le point A diamétralement opposé à cette partie, la cellule tourne autour de son axe. Le couple de rotation est proportionnel à l'intensité d'illumination et à l'induction magnétique. Le sens de rotation dépend du sens du champ magnétique. L'explication de cet effet est simple si l'on construit les lignes de courant électrique (*fig.* 2). La force électromagnétique qui produit la rotation est due à la partie des lignes de courant passant dans le champ magnétique; la fente F dans la couche p n'est ici pas nécessaire.

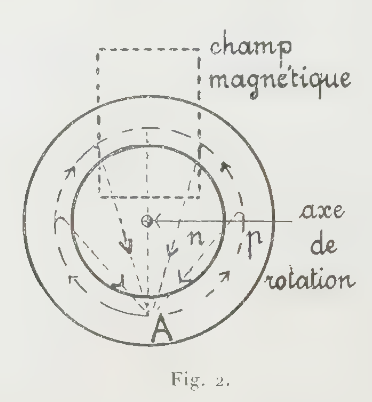


Fig. 2.

Ces résultats expérimentaux permettent d'envisager différentes applications : mesure de l'intensité lumineuse, asservissements photomécaniques, par exemple. L'absence de tout contact sur les cellules utilisées leur confère une grande simplicité d'emploi, en permettant de s'affranchir de pertes de courant indésirables.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(*Laboratoire du Magnétisme
et de Physique du corps solide du C. N. R. S., Bellevue.*)

MAGNÉTISME. — *Étude du temps de basculement d'une ferrite à cycle rectangulaire.* Note (*) de MM. **Roger Vautier** et **André Marais**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de l'inversion de l'aimantation de matériaux à cycle rectangulaire sous l'action d'impulsions dissymétriques a permis de montrer que le champ seuil H_0 varie comme H_c avec l'état magnétique précédant l'inversion.

Lorsqu'un noyau en ferrite à cycle d'hystérésis rectangulaire est soumis longitudinalement à une impulsion rectangulaire de champ magnétique, de sens convenable pour inverser le sens de l'aimantation, cette inversion s'effectue en un temps bien supérieur au temps de montée de l'impulsion.

Les études expérimentales déjà faites ([1]), ([2]), ([3]) ont montré que pour des

valeurs du champ H_m appliqué suffisamment grandes, τ obéit à la relation simple

$$(H_m - H_0)\,\tau = S \qquad (1)$$

dans laquelle H_0 est un champ seuil ([4]) et S un « coefficient de basculement », tous les deux caractéristiques du matériau. Cette loi a été justifiée par des considérations théoriques en admettant que les phénomènes irréversibles responsables de ce retard sont, soit des déplacements de parois ([1]), soit des rotations ([3]).

TABLEAU I.

$H_p = 2$ Oe.

H_m (Oe).	τ_1 (μs).	$\frac{1}{\tau_1}$ (μs)⁻¹.	τ_2 (μs).	H'_0 (Oe).
,98…	6,5	0,154	0,65	0,20
,07…	7,5	0,133	0,75	0,44
,15…	6,5	0,154	0,9	0,70
,25…	5,5	0,182	0,95	0,77
,46…	2,6	0,385	1,05	0,89
,65…	1,95	0,513	1,15	0,99
,94…	1,25	0,80	1,20	1,02
,08…	1,05	0,95	1,25	1,06
,45…	0,85	1,18	–	–
,66…	0,725	1,38	–	–
,93…	0,65	1,54	–	–

S = 1,17 Oe.μs ; $H_0 = 1,03$

$H_p = 1,5$ Oe.

H_m (Oe).	τ_1 (μs).	$\frac{1}{\tau_1}$ (μs)⁻¹.	τ_2 (μs),	H'_0 (Oe).
0,7…	6	0,167	0,55	–
0,8…	4,5	0,222	0,625	–
0,9…	3,8	0,263	0,8	–
1……	3,5	0,286	0,95	0,24
1,1…	3,3	0,303	1,20	0,5
1,3…	3	0,333	1,90	0,87
1,5…	2,1	0,475	2,1	0,93
1,7…	1,7	0,59	2,3	0,98
1,9…	1,25	0,8	2,7	1,06
2,1…	0,95	1,05	2,75	1,07
2,3…	0,82	1,21	2,9	1,09
2,5…	0,75	1,33	3	1,1
2,8…	0,65	1,54	3,1	1,11
3……	0,6	1,67	3,1	1,11

S = 1,20 Oe.μs ; $H_0 = 0,91$

$H_p = 1,25$ Oe.

H_m (Oe).	τ_1 (μs).	$\frac{1}{\tau_1}$ (μs)⁻¹.	τ_2 (μs).	H'_0 (Oe).
0,65…	4,5	0,22	0,4	–
0,75…	4	0,25	0,8	–
0,95…	3,5	0,285	1,1	0,17
1,15…	3	0,333	2,1	0,68
1,35…	2,2	0,454	2,7	0,81
1,55…	1,5	0,666	3,5	0,91
1,75…	1,1	0,91	4	0,95
1,95…	0,95	1,05	4,5	0,99
2,15…	0,8	1,25	4,8	1,00
2,35…	0,7	1,43	5	1,01
2,55…	0,65	1,54	5,2	1,02
2,75…	0,6	1,67	5,2	–
2,95…	0,55	1,82	–	–

S = 1,185 Oe.μs ; $H_0 = 0,72$

Les expériences sont faites ordinairement en appliquant au matériau des impulsions rectangulaires d'égale amplitude H_m, alternativement positives et négatives, et en faisant varier H_m. A titre d'exemple, la courbe *a* de la figure 1 représente la variation de $\frac{1}{\tau}$ en fonction de H_m, obtenue de cette façon, pour un ferrite de manganèse. La courbe est linéaire pour $H_m > 1,8$ Oe, et l'on en déduit

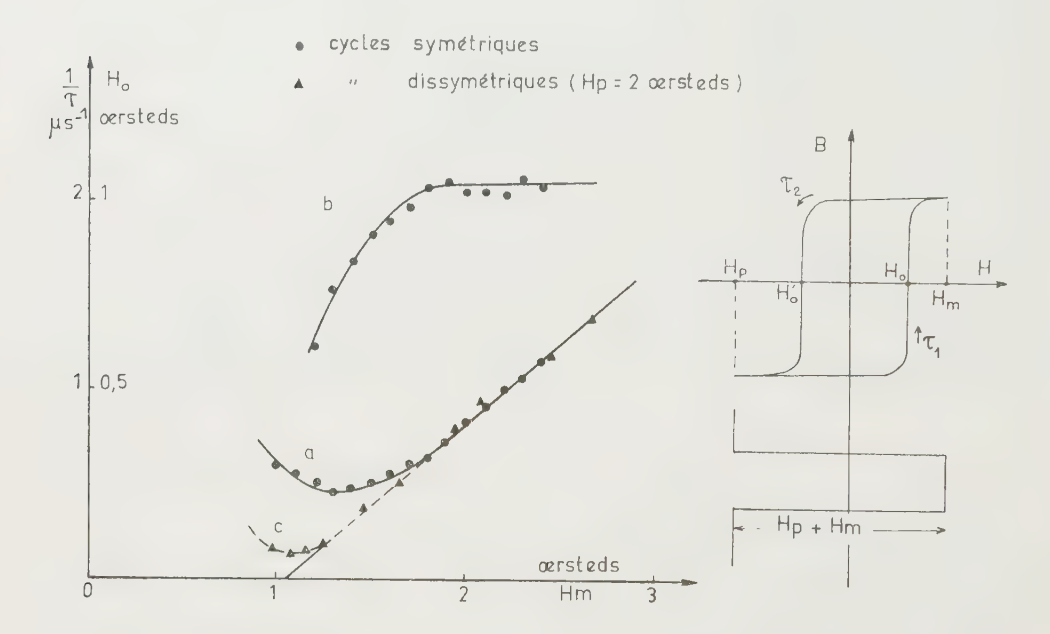
$$H_0 = 1,06 \text{ Oe}, \qquad S = 1,18 \text{ Oe. μs}.$$

Cette valeur de H_0 est sensiblement égale au champ coercitif à saturation mesuré par une méthode statique, et une relation étroite entre le champ seuil H_0 et le champ coercitif H_c semble vraisemblable.

Or on sait que H_c dépend de l'amplitude du champ H_m appliqué précédemment quand ce champ n'est pas trop élevé. On peut donc penser qu'il en est de même de H_0, et que si la courbe *a* s'écarte de la droite théorique pour les basses valeurs de H_m, c'est que dans ce domaine, le champ seuil H_0 dépend

de H_m exactement comme le champ coercitif H_c. On a tracé (courbe *b* de la figure 1) la variation de H_0 déduite de la courbe *a* en admettant la relation (1) avec S supposé constant et égal à 1,18 Oe. μs.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons entrepris l'étude du même matériau en le soumettant à des cycles dissymétriques. Le mode opératoire est le suivant (*fig.* 2) : on part d'un état initial défini par un champ continu de polarisation $-H_p$, et l'on fait décrire au matériau des cycles d'aimantation dissymétriques en lui appliquant des impulsions rectangulaires de champ d'amplitude variable $(H_p + H_m)$. Le temps τ_1 de renversement sur la branche montante est différent du temps τ_2 de renversement sur la branche descendante, sauf dans le cas particulier où $H_m = H_p$. La durée des impulsions et leur intervalle sont naturellement suffisants pour ne pas intervenir.



Le tableau I donne pour trois valeurs du champ de polarisation ($H_p = 2$ Oe; $H_p = 1,5$ Oe et $H_p = 1,25$ Oe), les résultats obtenus pour τ_1 et τ_2 en fonction de H_m avec le même ferrite de manganèse.

Si l'on considère tout d'abord, pour un champ de polarisation de 2 Oe, la variation de τ_1 avec H_m, (courbe *c* de la figure 1), on constate qu'elle vérifie bien la relation (1) avec les valeurs $H_0 = 1,03$ Oe et $S = 1,17$ Oe. μs, valeurs très voisines des valeurs précédentes. Mais de plus, la variation linéaire de $\frac{1}{\tau_1}$ en fonction de H_m se prolonge beaucoup plus loin vers les basses valeurs de H_m, ce qui prouve bien que l'écart constaté précédemment provient pour la plus grande partie de la variation de H_0 avec H_m.

Si l'on considère maintenant la variation de τ_1 pour des champs de polari-

sation de 1,5 et 1,25 Oe, on voit que la relation (1) est toujours vérifiée si l'on adopte respectivement $H_0 = 0,91$ et $S = 1,20$, $H_0 = 0,72$ et $S = 1,185$. On confirme donc bien, d'une part que S se présente comme une constante caractéristique du matériau, tout au moins tant que H_p est supérieur au champ coercitif à saturation, condition nécessaire pour avoir une contribution prépondérante des phénomènes irréversibles. D'autre part, on vérifie que H_0 varie avec le champ H_p appliqué avant le basculement et l'on peut remarquer que les valeurs obtenues pour H_0 se placent très bien sur la courbe *b* de la figure 1.

En ce qui concerne τ_2 on remarque qu'il tend dans chaque cas vers une limite. En effet, la relation (1) est encore valable sous la forme $S = \tau_2(H_p - H'_0)$ où H_p est constant, tandis que H'_0 dépend de H_m. Mais pour des valeurs de H_m suffisamment élevées, H'_0 doit tendre vers la valeur de H_0 à saturation, soit 1,06 Oe d'après la courbe *b*. Les valeurs limites de τ_2 nous ont fourni les valeurs suivantes :

Pour $H_p = 2$ Oe : $H'_0 = 1,065$ Oe;
« $H_p = 1,5$ Oe : $H'_0 = 1,11$ Oe;
« $H_p = 1,25$ Oe : $H'_0 = 1,02$ Oe.

On peut donc juger que l'accord est tout à fait satisfaisant.

(*) Séance du 10 décembre 1958.
(1) N. MENYUK et J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.*, 26, n° 1, p. 8.
(2) H. VAN DER HEIDE, H. G. BRUIJNING et H. P. J. WIJN, *Rev. Tech. Philips*, 18, n° 11, 1956-57, p. 352.
(3) E. M. GYORGY, *J. Appl. Phys.*, 28, n° 9, 1957, p. 1011.
(4) BECKER et DÖRING, *Ferromagnetismus*, p. 203.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du corps solide, Bellevue*).

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Spectromètre à résonance paramagnétique électronique : influence de l'amplitude de modulation du champ magnétique sur la forme de la raie obtenue par détection synchrone.* Note (*) de M. **JEAN ROCH**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie l'influence de l'amplitude de modulation du champ sur la largeur et l'amplitude de la raie enregistrée. On montre comment corriger l'erreur systématique introduite sur cette largeur et l'on définit les conditions optima pour déceler les raies très faibles.

Dans un spectrographe à résonance paramagnétique électronique avec détection synchrone, on module sinusoïdalement le champ magnétique autour d'une valeur x qu'on fait varier lentement d'une extrémité à l'autre de la courbe de résonance. Le signal B. F. fourni par le cristal détecteur passe dans un ampli-

ficateur sélectif puis dans un détecteur synchrone qui le redresse et attaque un enregistreur. Si l'amplitude ε du champ magnétique de modulation est faible, on inscrit la dérivée de la courbe d'absorption. Lorsque l'amplitude ε croît, le

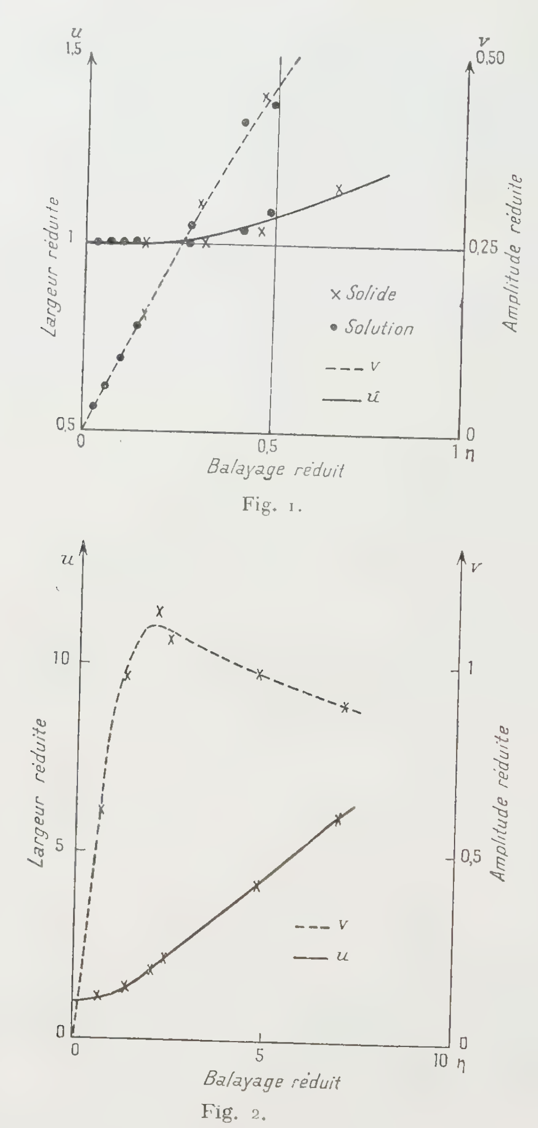


Fig. 1.

Fig. 2.

signal devient plus intense, mais la courbe inscrite se déforme. Il faut donc dans la pratique rechercher un compromis entre ces deux effets (1). Nous établissons ici la loi de variation de l'amplitude et de la largeur de la courbe en fonction de la profondeur de la modulation.

1. *Théorie.* — Nous avons fait le calcul sur l'exemple commode et typique d'une raie lorentzienne, qui obéit à l'équation $y = A(3C^2 + x^2)^{-1}$, dont la « demi-largeur réduite » entre points d'inflexion est $u = x/C = 1$. Le signal

obtenu après détection est

$$z = \mathrm{K} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} y(x + \varepsilon \cos \omega t) \cos \omega t \, dt,$$

où ε est l'amplitude de modulation du champ. Le développement limité de cette fonction s'écrit

$$z = \mathrm{K}' \varepsilon \left[y'(x) + \left(\frac{3}{4} \right) \varepsilon^2 y'''(x) + \alpha \varepsilon^4 \right].$$

et montre bien que pour une modulation ε faible, la courbe représentative de la fonction $z(x)$ ne s'écarte de la dérivée de la courbe d'absorption que d'une

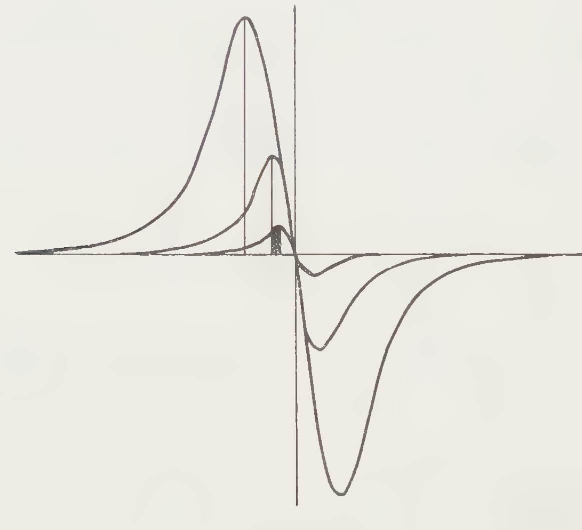


Fig. 3.

quantité du deuxième ordre en ε. Pour calculer la « demi-largeur réduite » u entre les maxima de la courbe $z(x)$ et son amplitude relative v, nous avons supposé que le signal obtenu est proportionnel à $y(x + \varepsilon) - y(x - \varepsilon)$, sans tenir compte de la courbure, approximation justifiée par l'expérience. En appelant « l'amplitude réduite de modulation » $\eta = \varepsilon / \mathrm{C}$, on obtient

$$u = 1 + \frac{\eta^2}{3} - \frac{\eta^4}{72},$$

$$v = \eta \left(1 - 11 \frac{\eta^2}{48} \right).$$

2. *Confrontation avec l'expérience.* — Notre spectrographe utilisait une modulation du champ à la fréquence de 400 Hz dont l'amplitude variait de 0,21 à 9,5 Oe. La raie était enregistrée sur un suiveur de spot Sefram. L'échantillon était du diphénylpicryl-hydrazyl, soit solide ($c = 1,35$ Oe), soit en solution dans le benzène au titre M/10 environ ($\mathrm{C} = 6,5$ Oe). Ainsi on a pu

faire varier η de 0,032 à 7. Le graphique 1 montre que pour les faibles valeurs de $\eta (\eta \leq 0{,}6)$ la théorie est bien vérifiée. Le graphique 2 résume les résultats expérimentaux pour les grandes valeurs de η qui échappent à cette théorie. On voit que le signal passe par un maximum pour η voisin de 2 mais alors il y a une erreur systématique sur la largeur de raie qui apparaît multipliée par 1,75. La figure 3 montre l'évolution de l'apparence des raies correspondant à 1 mg de dpph solide pour les amplitudes de modulation $\eta = 0{,}155$, 0,46 et 2,04.

3. *Conclusion.* — Cette étude permet de définir les conditions optima de mesure : *a*. pour définir une raie faible, il est intéressant d'utiliser une amplitude de modulation de l'ordre de 0,4 fois la largeur de raie. L'erreur systématique sur la largeur mesurée atteint alors 5 % mais la théorie permet de corriger le résultat brut; *b* pour détecter une raie très faible, sans mesurer exactement sa largeur, on doit adopter un balayage d'amplitude voisine de deux fois cette largeur pour avoir la meilleure sensibilité. Il faut remarquer que même dans ce cas on obtient la position du centre de la raie, exactement et sans correction.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) D. J. E. Ingram, *Free radicals*, p. 78-79.

(*École Normale Supérieure de Saint-Cloud, Seine-et-Oise et Laboratoire d'électronique*, B. P. 9, *Fontenay-aux-Roses*).

PHYSIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Influence de l'angle de diffusion sur le spectre d'énergie d'un faisceau d'électrons transmis par un film mince.* Note (*) de MM. **Charles Fert** et **Ferdinand Pradal**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'influence de l'angle de diffusion sur la valeur des pertes caractéristiques d'énergie subies par un faisceau monocinétique d'électrons transmis par un film mince constitue un critère pouvant servir à fixer l'origine d'une perte déterminée (oscillations collectives ou collisions individuelles). L'étude du phénomène a été faite pour des films d'aluminium, de germanium et de manganèse.

Diverses théories ont été proposées pour expliquer et calculer les pertes d'énergie caractéristiques subies par un faisceau d'électrons monocinétiques transmis par un film mince : théorie des oscillations collectives (1), collisions inélastiques individuelles entraînant une transition de l'électron heurté. Il est vraisemblable que l'ensemble des résultats expérimentaux ne peut être interprété qu'en faisant appel aux deux phénomènes (2). A ce titre, il est intéressant de disposer d'un critère qui permette de distinguer les deux types d'interaction.

La théorie des oscillations collectives prévoit la variation de la fréquence ω, donc de la perte caractéristique élémentaire $\Delta E = \hbar \omega$, lorsque l'angle de

diffusion θ augmente, suivant une loi de la forme

$$x - x_0 = \frac{\Delta E - \Delta E_0}{2E} = a\theta^2 + b\theta^4, \tag{1}$$

où $\Delta E_0 = \hbar\omega_p$ est la perte d'énergie dans la direction incidente et $\theta_{max} = \theta_c = \hbar k_c/p$ (p, quantité de mouvement de l'électron incident; $k_c \sim 2\pi/\lambda_D$, λ_D étant la longueur d'onde de Debye pour l'élément considéré).

Par contre, on ne voit pas comment l'hypothèse d'une collision individuelle permettrait de prévoir une telle dispersion.

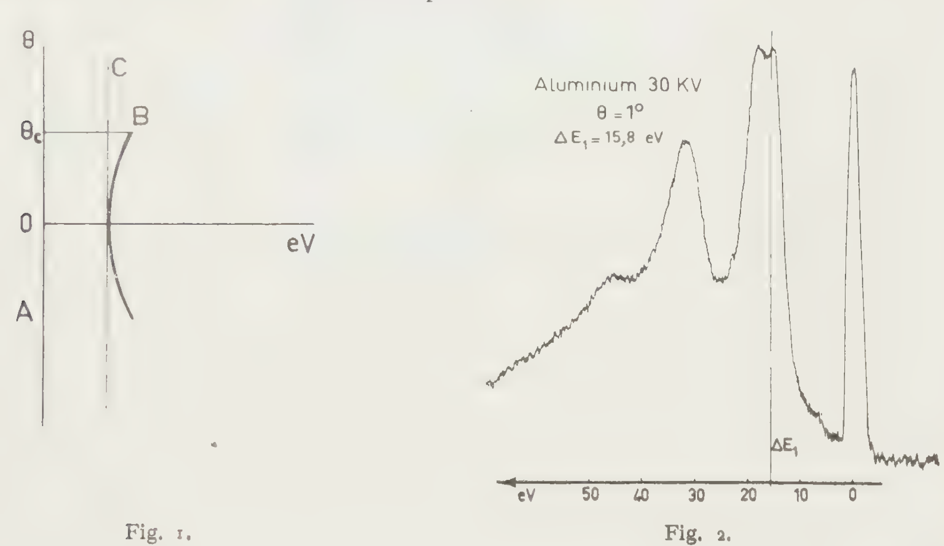


Fig. 1. Fig. 2.

Watanabe ([3]) a montré l'existence du phénomène en isolant avec la fente d'entrée d'un spectrographe électrostatique un diamètre du diagramme de diffraction donné par le film étudié. Chaque point de cette fente correspond à un angle de diffusion déterminé. La courbure de certaines lignes du spectre donné par le spot central traduit leur origine « collective » (ligne B, *fig.* 1). La ligne C correspond aux électrons ayant subi une diffusion élastique sous l'angle θ (qui les déplace sur la ligne A de perte nulle) et une diffusion inélastique avec perte d'énergie $\hbar\omega_p$.

Nous avons repris cette étude à l'aide d'un spectrographe magnétique ([4]) en photographiant un spectre pour chaque valeur de l'angle θ, celui-ci étant défini par l'inclinaison du faisceau incident sur le film. Nous avons opéré pour des angles allant jusqu'à 15°, en explorant en détail l'intervalle $0° < \theta < 1°$. L'ouverture du faisceau diffusé reçu par le spectrographe est $2\alpha = 10^{-3}$ rad. La figure 3 montre les résultats obtenus avec un film d'aluminium de 2 000 Å d'épaisseur.

On observe d'abord un élargissement des raies, qui les déplace vers les pertes croissantes (composition des lignes C et B). Pour $\theta = \theta_c = 1°$, le dédoublement

est parfaitement visible, pour la première raie tout au moins, étant donné la ligne B correspondante. Pour $\theta > \theta_c$, la ligne C reste seule : le spectre garde la même forme pour tous les angles d'observation.

L'intensité relative des lignes C et B dépend de l'épaisseur du film. Pour un film d'aluminium de 800 Å, le résultat est montré par la figure 2. Pour des films plus minces, la ligne B reste seule apparente : c'est ce qui a lieu sur la photo-

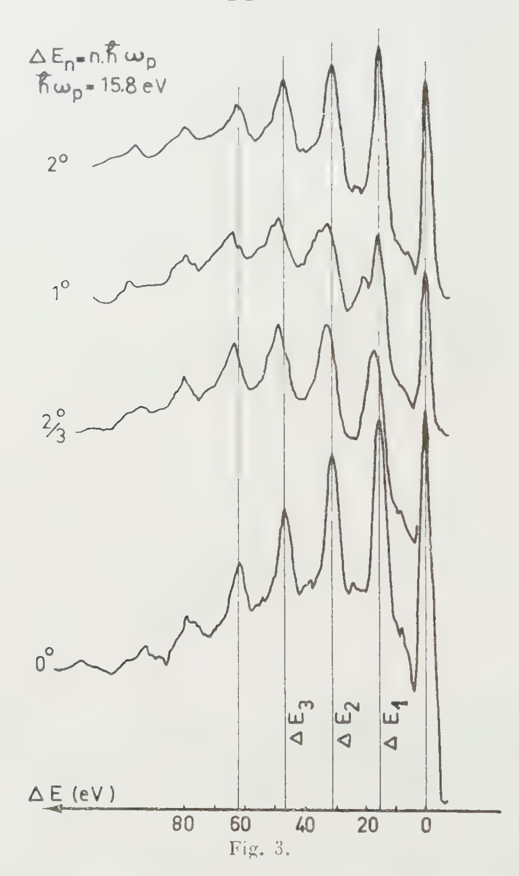


Fig. 3.

graphie de Watanabe qui a utilisé des films de 250 Å. La valeur expérimentale de ΔE_1, soit 15,8 eV, coïncide exactement avec la valeur théorique de $\hbar\omega_p$. L'angle limite est de l'ordre de $1{,}8.10^{-2}$ rad, comme dans les expériences de Watanabe, alors que la théorie prévoit une valeur de $1{,}1.10^{-2}$ rad. Enfin, le coefficient a de l'expression (1) est de l'ordre de 0,3 compte tenu de l'existence du terme b ($b = 1/8\pi_0$), tandis que la théorie donne une valeur égale à 0,45.

Avec des films de germanium et de manganèse, nous avons obtenu des résultats semblables. Les raies à 17, 34 et 51 eV du germanium s'élargissent pour $\theta = 3/4$ de degré, sans toutefois se dédoubler, et semblent d'origine « collective », ainsi que la raie à 22,5 eV du manganèse : celle-ci, quoique très large, se dédouble entre 3/4 de degré et 1°. Une analyse plus détaillée de ces résultats sera faite ultérieurement.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) D. Bohm et D. Pines, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 609. On trouve dans cet article les références antérieures.

(2) *Voir* par exemple : B. Gauthé, *Thèse*, Paris, 1957.

(3) H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, II, n° 2, 1956, p. 112-119.

(4) Ch. Fert et F. Pradal, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 54.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Résultats spectrographiques mettant en évidence une condition nécessaire à l'établissement d'une liaison hydrogène intermoléculaire.* Note (*) de Mme **Marie-Madeleine Gerbier** et M. **Jean Gerbier**, transmise par M. Jean Cabannes.

Des résultats spectrographiques complémentaires permettent de confirmer l'hypothèse déjà émise selon laquelle la possibilité de formation d'une liaison hydrogène intermoléculaire est directement liée à la fréquence de vibration des dipôles assurant la liaison.

Nous avons tenté, au cours d'une Note précédente (1), d'expliquer et de justifier la stabilité de la liaison hydrogène du type

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ \, C{=}O \ldots H{-}O{-}C_6H_5. \\ R' \diagup \end{matrix}$$

On sait que la formation de cette liaison provoque un abaissement notable de la fréquence ν_1 de la liaison O—H et ν_2 de la liaison C=O. Des résultats spectrographiques nous ont permis de remarquer que les nouvelles fréquences perturbées ν'_1 et ν'_2 satisfont sensiblement la relation $\nu'_1 = 2\nu'_2$ (ces résultats sont rappelés dans le tableau I). Ceci nous a permis de conclure alors : « *La formation de la liaison hydrogène, assurée électrostatiquement, semble donc conditionnée par la nécessité d'une véritable résonance vibratoire entre les deux oscillateurs couplés qui assurent la liaison.* »

En utilisant des exemples plus variés, nous cherchons ici à mettre en évidence, d'une manière plus marquée, la nécessité de cette résonance vibratoire, c'est-à-dire la nécessité de l'alignement d'un niveau vibratoire d'un des groupements polaires assurant la liaison hydrogène avec un niveau de l'autre groupement polaire. Nous étudions par spectrographie Raman des mélanges d'un « donneur de proton » avec un « accepteur ». Nous limitons la donnée des résultats numériques aux régions spectrales correspondant aux groupements polaires considérés :

1700 cm^{-1} pour la cétone (liaison C=O);

1000 à 1200 cm^{-1} pour l'éther éthylique (liaison C—O);

3 300 à 3 600 cm^{-1} pour le phénol (liaison O—H);

2 400 à 2 500 cm^{-1} pour le thiophénol (liaison S—H);

3 000 cm^{-1} pour le chloroforme (liaison C—H).

Les spectres ont été pris à l'aide d'un spectrographe Huet type B II. Les nombres d'onde ν_1 et ν'_1 sont ceux de la vibration du groupement donneur (tel que O—H), d'une part à l'état pur et, d'autre part, mélangé avec un accepteur. De même, les nombres d'onde ν_2 et ν'_2 sont ceux de la vibration du groupement accepteur (tel que C=O) pur et mélangé à un donneur.

Tableau I

(nombres d'onde en cm^{-1}).

	Liaison O—H.	Liaison C=O.
Phénol pur	$\nu_1 =$ 3 607	–
Acétophénone pure	–	$\nu_2 =$ 1 684
Acétophénone + phénol	$\nu'_1 =$ 3 367	$\nu'_2 =$ 1 668
	Liaison S—H.	Liaison C=O.
Thiophénol pur	$\nu_1 =$ 2 568	–
Acétophénone + thiophénol	$\nu'_1 =$ 2 569	$\nu'_2 =$ 1 684

Tableau II

(nombres d'onde en cm^{-1}).

	Liaison C—H.	Liaison C—O.
Chloroforme pur	$\nu_1 =$ 3 016	–
Éther pur	–	$\nu_2 =$ 1 153
Éther + chloroforme	$\nu'_1 = \begin{cases} 3\,015 \\ 3\,006 \end{cases}$	$\nu'_2 = \begin{cases} 1\,153 \\ 1\,081 \end{cases}$
	Liaison C—H.	Liaison C=O.
Acétophénone pure	–	$\nu_2 =$ 1 684
Acétophénone + chloroforme	$\nu'_1 =$ 3 016	$\nu'_2 =$ 1 680

Le tableau I montre que :

1° Dans le mélange cétone-phénol, les fréquences des groupements C=O et O—H sont perturbées. Il y a donc, comme nous l'avions déjà indiqué, association moléculaire par liaison hydrogène : les fréquences ν_1 (O—H libre) et ν_2 (C=O libre) sensiblement doubles l'une de l'autre sont favorables à la formation de cette liaison et sont perturbées dans le complexe de manière à satisfaire de façon plus précise la relation $\nu'_2 = \nu'_1/2$ ($1668 \neq 3\,367/2$).

2° Dans le mélange cétone-thiophénol, les fréquences des groupements C=O et S—H ne sont pas perturbées. Il n'y a donc pas association moléculaire par liaison hydrogène. Ceci ne peut provenir que de la modification de la fréquence du groupement polaire donneur [2], modification due au remplacement de l'atome d'oxygène du phénol par un atome de soufre (la fréquence O—H est à 3 607 cm^{-1} alors que la fréquence S—H est à 2 568 cm^{-1}). Le double du nombre d'onde ν_2 (C=O libre) n'est plus

voisin du nombre d'onde ν_1 (S—H libre) et les fréquences correspondantes ne sont plus favorables à la formation de la liaison hydrogène.

Le tableau II peut être analysé de la même manière. Il montre que :

1° En plus des deux bandes caractéristiques qu'on trouve respectivement à 1153 et 3 016 cm^{-1} dans le spectre des deux constituants purs, le spectre du mélange éther + chloroforme présente deux nouvelles bandes de plus faible fréquence (l'une à 1 081 cm^{-1} et l'autre à 3 006 cm^{-1}) qu'on peut attribuer aux vibrations des groupements couplés par liaison hydrogène. Le complexe ainsi formé a, par ailleurs, été mis en évidence par analyse thermique [3]. Là encore, le deuxième harmonique de la vibration C—O de l'éther étant voisin du « fondamental » de la vibration C—H du chloroforme ($\nu_1 \simeq 3\nu_2$), les deux groupements sont favorables à un couplage par liaison hydrogène. Il s'en suit une perturbation des fréquences ν_1 et ν_2 qui, compte tenu de l'anharmonicité, tend à provoquer un alignement des deux niveaux vibratoires considérés ci-dessus.

2° Dans le mélange acétophénone-chloroforme, les fréquences des liaisons C=O et C—H ne sont presque pas perturbées [4]. Les nombres d'onde 1 684 cm^{-1} et 3 016 cm^{-1} sont tels qu'aucun des premiers niveaux vibratoires du groupement C=O n'est voisin d'un des premiers niveaux du groupement C—H. La liaison hydrogène n'est pas possible.

L'interprétation de ces résultats expérimentaux confirme l'hypothèse que nous avions déjà émise, et permet de conclure :

Pour qu'une liaison hydrogène intermoléculaire puisse s'établir entre deux groupements polaires, il est nécessaire que la fréquence de vibration de chacun de ces groupements soit telle que l'abaissement de fréquence, produit par l'approche de ces deux groupements, conduise à un état vibratoire où deux niveaux, jusqu'alors voisins, se trouvent sensiblement alignés. La résonance vibratoire qui prend ainsi naissance stabilise la liaison.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1840.

(2) Le phénol et le thiophénol ont sensiblement même structure moléculaire et même moment polaire.

(3) J. Timmermans, *Les solutions concentrées*, Masson, Paris.

(4) Ce résultat concorde avec celui trouvé par Luckij et Bidnaja, *Opt. i Spektrosk. S. S. S. R.*, 2, n° 2, 1957, p. 160-164.

(*Laboratoire de Physique moléculaire, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Précipitation d'hélium dans la glucine irradiée par des neutrons.* Note (*) de MM. **Henri Frisby**, **Auguste Bisson** et **Roger Caillat**, transmise par M. Francis Perrin.

On examine au microscope électronique des répliques de fractures obtenues sur de l'oxyde de béryllium fritté irradié par neutrons rapides. Après une série de traitements thermiques, on observe la formation, le grossissement et l'évolution de bulles dans la masse de l'échantillon.

Le béryllium exposé aux neutrons rapides subit une réaction $(n, 2n)$:

$$^{9}\mathrm{Be} + n \rightarrow {}^{8}\mathrm{Be} + 2n,$$
$$^{8}\mathrm{Be} \rightarrow 2\,{}^{4}\mathrm{He}$$

et une réaction (n, α) pour laquelle sa section efficace est beaucoup plus faible :

$$^{9}\mathrm{Be} + n \rightarrow {}^{6}\mathrm{He} + {}^{4}\mathrm{He},$$
$$^{6}\mathrm{He} \rightarrow {}^{6}\mathrm{Li};$$
$$^{6}\mathrm{Li} + n \rightarrow {}^{3}\mathrm{H} + {}^{4}\mathrm{He}.$$

L'accumulation de gaz dans le béryllium métallique irradié par le flux de neutrons d'une pile a été signalée par White et Burke (1) et par Barnes et Redding (2).

A notre connaissance, aucun travail expérimental n'a mis en évidence la répartition de l'hélium dans la glucine frittée dense, irradiée par des neutrons rapides.

Nous avons examiné par microfractographie des éprouvettes d'oxyde de béryllium ayant reçu dans une pile un flux intégré d'environ $5,5.10^{19}$ neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV, accompagné d'un flux thermique intégré de 7.10^{20}.

Les répliques destinées au microscope électronique sont préparées par la méthode de la double empreinte au rhodoïd-carbone (3).

La cassure brute est appliquée sur le rhodoïd ramolli. Le moulage obtenu est ombré au chrome et la réplique au carbone de cette première empreinte est examinée.

Une éprouvette non irradiée, pour laquelle la charge de rupture à la compression était de 17 t/cm², montre des cristaux de 10 à 20 μ sur lesquels la plupart des facettes portent des stries.

L'irradiation d'une éprouvette analogue dans le flux de neutrons d'une pile entraîne une première modification de l'aspect micrographique : les dimensions cristallines sont analogues, mais les facettes lisses l'emportent sur les facettes striées.

On présume que les décohésions entre cristaux l'ont emporté sur les fractures transcristallines.

Ceci est rapproché de l'abaissement de la résistance à la traction et à la compression constaté par ailleurs à la suite de la même irradiation ([4]), ([5]).

Les éprouvettes irradiées ont subi ensuite des traitements thermiques :

1° Un premier chauffage de 24 h à l'air à 800° C n'apporte aucune modification visible des micrographies.

Précisons qu'on examine à chaque nouvel essai une cassure fraîche, donc des cristaux différents, mais sur le même échantillon.

2° Un second chauffage, de 24 h à 1000° C, fait apparaître deux sortes de bulles :

— les unes de quelques centaines d'angströms de diamètre, très serrées,

— et les autres d'un diamètre de cinq à dix fois plus important, beaucoup moins nombreuses.

Ces bulles sont réparties sans ordre apparent dans toute la masse de la glucine.

3° Un troisième recuit de 24 h à 1200° C provoque le rassemblement des bulles en pochettes longues de plusieurs microns sur les facettes lisses des joints de grains. Les directions d'allongement, constantes sur une face, changent d'une face à l'autre et sont probablement en rapport avec les orientations cristallines. Certaines bulles prennent des contours hexagonaux.

4° Un quatrième recuit de 24 h à 1500° C accentue le rassemblement des bulles en cavités polyédriques de l'ordre du micron. Ces cavités sont moins nombreuses, plus grosses, et beaucoup moins allongées qu'après le traitement à 1200° C. Les facettes striées sont dépourvues de bulles et, seule, une faible proportion des facettes lisses en porte encore.

Nous n'avons pas observé de bulles semblables dans des échantillons analogues de glucine non irradiée, même après des traitements analogues. Il semble que l'apparition des bulles corresponde à la précipitation de l'hélium emmagasiné dans la glucine par les réactions nucléaires précitées. Les traitements thermiques provoquent la migration graduelle des bulles vers les surfaces de joints de grains et leur rassemblement en cavités plus grandes et de surface totale plus faible.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) D. W. White et J. E. Burke, *The metal beryllium* (*American Society for testing Materials*, 1955, p. 345).

(2) R. S. Barnes et G. B. Redding, *Atomic and Nuclear Energy*, 9, n° 5, 1958, p. 166.

(3) Azam, *Réunion Uranium* (*Compte rendu C. E. A.*, n° 7, 21 juin 1956).

(4) J. Elston et R. Caillat, *Propriétés physiques et caractéristiques mécaniques de l'oxyde de béryllium fritté. Effet de l'irradiation et guérison* (Deuxième Conférence Internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques), Septembre 1958, 15/P/1159.

(5) J. Elston (sous presse).

RAYONS COSMIQUES. — *Sur les variations récurrentes d'intensité du rayonnement cosmique primaire en période de maximum d'activité solaire.* Note (*) de MM. **André Fréon**, **Jacques Berry** et **Jean-Pierre Coste**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Des enregistrements des variations d'intensité des neutrons cosmiques effectués depuis octobre 1956 à l'Observatoire du Pic du Midi et, depuis juillet 1957 aux îles Kerguélen, montrent l'existence, depuis le début des observations et durant au moins 20 rotations solaires, d'une variation cyclique de période stable, égale à $27,35 \pm 0,1$ jours solaires moyens, d'amplitude maximum 2,2 % atteinte en octobre 1957.

1. Nous avons établi des détecteurs continus de neutrons, suivant la technique de J. A. Simpson [1]. Ils fonctionnent, depuis octobre 1956, à la station du Pic du Midi, altitude 2 860 m, 46° N 80,2° E (géomagnétiques) ainsi que, depuis juillet 1957 à Port-aux-Français, îles Kerguélen, niveau de la mer, 57,2° S 128° E. Des télescopes à mésons μ leur ont été adjoints. On n'a pas observé d'*émission* importante de particules solaires directes. La caractéristique essentielle réside dans la régularité des effets de *modulation* du flux cosmique général par les champs magnétiques associés aux jets de corpuscules solaires de faible énergie [effet Forbush [2]] donnant des perturbations qui peuvent devenir récurrentes si l'activité solaire responsable subsiste durant plus d'une rotation. Au cours des deux derniers cycles solaires, il a déjà été observé un maximum d'amplitude et de stabilité de ces variations récurrentes au moment des maxima tandis qu'elles tendaient à s'effacer lors des minima [3].

2. Partant des intensités moyennes journalières, de 0 à 24 h T. U. corrigées de la pression atmosphérique, nous avons mis cette périodicité en évidence par diverses méthodes. Une méthode simple consiste à calculer l'écart moyen entre les principales perturbations. Elle conduit, ainsi que celle de Chree [4], que nous avons ensuite utilisée, à une valeur de 27 jours, avec une erreur probable de 1 à 1,5 jours.

3. Pour préciser cette valeur, nous avons appliqué la méthode des *époques superposées* dite diagramme de Bartels [5] en fractionnant les observations par séquences successives de 27 jours, les jours correspondants de chaque séquence : 1 28 55 82&, 2 29 56 83&, ... étant placés respectivement les uns au-dessous des autres, le 1er juillet 1957, début de l'Année Géophysique Internationale a été pris pour jour 1.

La figure 1 donne le résultat de cette analyse, on a porté sur le diagramme, non les valeurs elles-mêmes, mais les perturbations, suivant le code indiqué dans la légende. Les courbes 1 et 2 donnent les valeurs moyennes de l'intensité pour chaque jour de la séquence d'analyse. La courbe 2 est relative à 11 séquences du diagramme, du jour 44 au

jour 340 (13 août 1957-5 juin 1958, détecteurs à 12 compteurs). La courbe 1 correspond à une série d'observations antérieure allant des jours — 272 à + 106 (Pic du Midi, détecteur à deux compteurs, d'octobre 1956 à octobre 1957).

La comparaison entre les deux stations permet de lever le doute dans le cas des événements de faible amplitude. Il apparaît nettement sur le

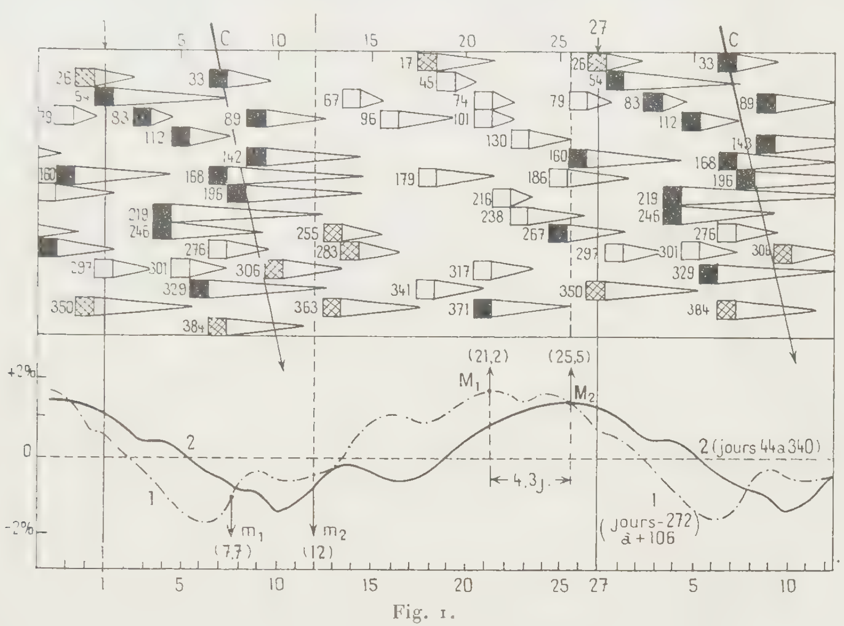


Fig. 1.

Diagramme de 27 jours des perturbations.

Le chiffre est celui du jour précédant la perturbation, le carré indique le jour initial et l'amplitude totale : *noir* plus de 4 %, *hachuré* de 2 à 4 %, *blanc* moins de 2 %. L'extrémité du triangle indique le jour du minimum d'intensité.

diagramme que la répartition des perturbations n'est pas uniforme : 20/22 de celles d'amplitude > 2 % se situent en effet dans une bande ayant la demi-largeur de la période. Les droites C, de pente 27,3 jours marquent le passage au centre du disque du méridien de référence de Carrington servant au numérotage des rotations dans l'étude des phénomènes solaires.

Les courbes 1 et 2 présentent une grande analogie de forme, on a porté en M 1 M 2, *m* 1 et *m* 2 les positions respectives des maxima et minima des premiers harmoniques de leur décomposition en série de Fourier, qui rendent compte d'environ 85 % de la variation observée. Le sens du déphasage relatif des deux courbes indique que la période moyenne de la variation est supérieure à celle de 27 jours employée pour l'analyse; son amplitude : 4,3 jours, comparée au décalage moyen des deux séries d'observations : 270 jours soit dix séquences permet de calculer cette période

moyenne : $27 + 4,3/10 = 27,43$ jours solaires moyens avec une erreur probable de l'ordre de 0,25 jours.

4. En appliquant cette même méthode d'analyse à des tranches successives des deux séries de mesures, A et B pour la première, CD et E pour la seconde, il est possible de préciser ce résultat. Les quatre premières tranches donnent des courbes semblables, de phase variant *linéairement* avec le temps, on peut en conclure que la période de récurrence est restée, d'octobre 1956 à avril 1958 dans un rapport constant avec celle d'analyse,

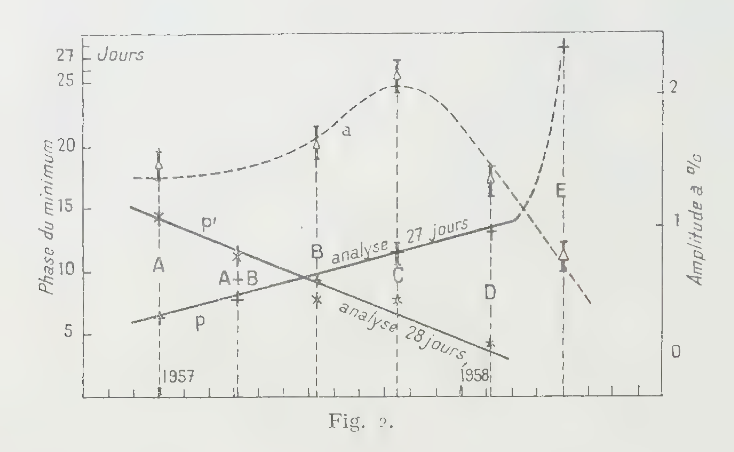


Fig. 2.

donc stable, la dernière tranche, E, d'avril à juin 1958 présente une phase presque opposée et une amplitude plus faible. Sous réserve du résultat de l'analyse des résultats postérieurs, on peut penser actuellement que la récurrence a changé de caractère, ou a disparu, en avril 1958; la figure 2 indique, en *a* l'amplitude de la variation, maximum en octobre 1957 et sa phase relative *p*. La pente de la droite conduit à la valeur probable de $27,45 \pm 0,1$ jours solaires moyens [6].

Nous avons repris les mêmes calculs à partir d'une période d'analyse de 28 jours. On trouve que la phase relative varie encore linéairement, mais en *sens inverse*, la période d'analyse est, cette fois-ci, supérieure à celle du phénomène. On obtient la courbe p' (*fig.* 2), et la valeur probable de $27,25 \pm 0,1$ jours. La période apparente la plus probable est donc finalement égale à $27,35 \pm 0,1$ jours solaires moyens.

5. La stabilité de la récurrence observée implique une constance de la structure solaire durant le même laps de temps, qui coïncide avec le maximum d'activité du cycle. Il convient donc de rechercher quels sont les phénomènes qui présentent une telle caractéristique. On peut, dès à présent faire les remarques suivantes :

1° En connexion avec cette étude, M. Trellis [7] a trouvé une activité coronale stable durant la même période, localisée vers la latitude Nord

de 20° et la longitude de 350° qui correspond à peu près à celle pour laquelle nous observons le maximum de perturbations.

2° La période apparente trouvée correspond à celle de la rotation de la surface solaire aux latitudes Nord et Sud de 16,5 ± 1,5° (8), valeur en accord avec la latitude moyenne des phénomènes optiques, taches et couronne, à cette phase du cycle solaire.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) J. A. Simpson, W. H. Fonger et S. B. Treiman, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 934.

(2) S. E. Forbush, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 1108 et *Terr. Magn.*, 42, 1937, p. 1.

(3) Y. S. Glokova, *Isv. An. S. S. S. R.*, Ser. Fis., 17, 1953, p. 136.

(4) C. Chree, *Phil. Trans.*, A, 213, 1913, p. 245 et A, 212, 1913, p. 76.

(5) J. Bartels, *Terr. Magn. Atm. Elect.*, 37, 1932, p. 48.

(6) A. Fréon, Communication, Colloque de Durham, Angleterre, septembre 1958.

(7) M. Trellis, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1964.

(8) M. Trellis, *Thèses Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1956.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire et influences intra- et intermoléculaires sur les protons des groupes* CH *du pyrrole et composés analogues.* Note de Mme **Marie Freymann** et M. **René Freymann**, transmise par M. Francis Perrin.

Si la *résonance magnétique nucléaire* (R. M. N.) donne moins de renseignements que l'infrarouge (1), (2) sur NH (élargissement et affaiblissement de la raie par effet quadrupolaire de ^{14}N), nous allons montrer que, par contre, *elle renseigne sur les modifications des interactions intramoléculaires des protons des* CH *du pyrrole (en* α *ou* β *par rapport à* N).

Les mesures sont effectuées à 25 MHz (Trub-Tauber) par la méthode du tube tournant (boule sphérique) et la technique des bandes latérales; le cyclohexane (5 %) est pris comme repère interne;

1. Effet intramoléculaire de S, NH ou O. — *Thiophène, pyrrole, furane.* — Les effets intramoléculaires de S, NH ou O (*fig.* 1) sur la R. M. N. des protons des CH (α ou β) sont très différents :

Pour le *thiophène* C_4H_4S une raie large d'environ 2 Hz ne nous a pas montré de structure nette.

Pour le *pyrrole* C_4H_4NH, par contre, on observe les deux effets intramoléculaires : déplacement chimique $\delta_{\alpha\beta}$ et couplage spin-spin J :

$$\Delta\nu = 4\,\text{Hz} \qquad \text{soit} \quad \delta_{\alpha\beta} = \frac{\Delta\nu}{\nu} = 0,16.10^{-6}, \qquad J = 2\,\text{Hz}, \qquad \frac{J}{\Delta\nu} = 0,5;$$

valeurs en bon accord avec celles de W. Reeves (3).

Pour le *furane* C_4H_4O, l'influence de O sur le proton en α est beaucoup

plus grande que sur celui placé en β; par contre, le couplage J est plus faible que pour le pyrrole :

$$\Delta\nu = 20{,}5 \text{ Hz} \quad \text{soit} \quad \delta_{\alpha\beta} = 0{,}82.10^{-6}, \quad J = 0{,}75 \text{ Hz}, \quad \frac{J}{\Delta\nu} = 0{,}037.$$

La comparaison de ces trois molécules confirme les possibilités d'application de la R. M. N. à l'étude de leur réactivité chimique (et de celle de leurs dérivés).

2. Effet intramoléculaire des liaisons intermoléculaires : liaison hydrogène du pyrrole avec la pyridine ou des solvants oxygénés. — Les figures 1 et 2 montrent les déplacements des raies CH (α ou β) du pyrrole associé, par liaison hydrogène intermoléculaire N—H... N ou N—H... O, avec divers solvants. Ces déplacements traduisent les variations (intramoléculaires) de la constante d'écran σ [$H = H_0(1 - \sigma)$], du fait de la liaison intermoléculaire.

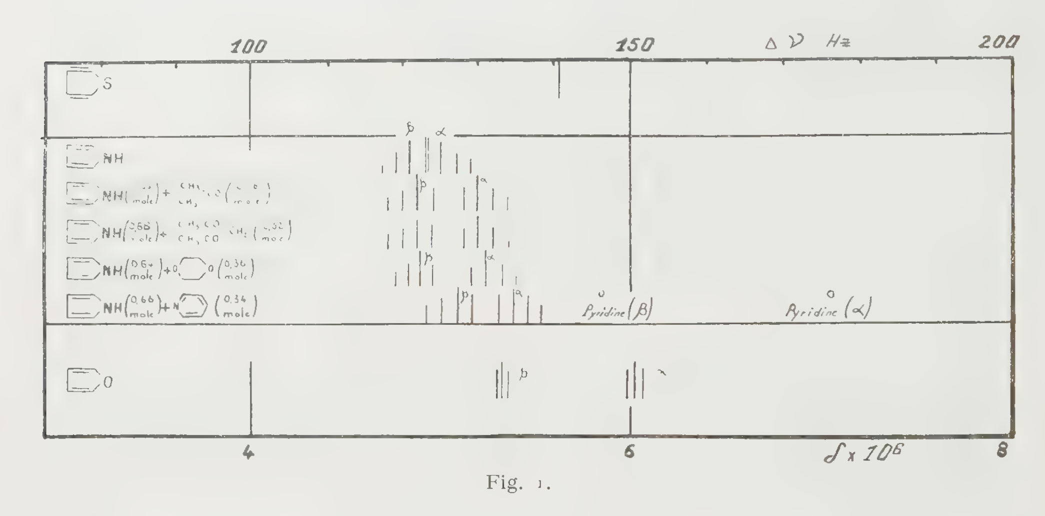


Fig. 1.

1° *Pyrrole+pyridine*. — La liaison hydrogène intermoléculaire (N—H...N) pyrrole-pyridine se manifeste : *a*. par un déplacement des composantes α et β du pyrrole vers les champs faibles (*fig*. 1); *b*. par un accroissement de $\delta_{\alpha\beta}$ (*fig*. 1 et 2); *c*. par une valeur sensiblement inchangée de J (pour le souligner, nous avons porté, sur la figure 2 A, les quatre composantes de α et de β). Par exemple pour 0,66 mole pyrrole + 0,34 mole pyridine, nous obtenons

$$\Delta\nu = 7{,}5 \text{ Hz}, \quad \delta_{\alpha\beta} = 0{,}30.10^{-6}, \quad J = 2 \text{ Hz}, \quad \frac{J}{\Delta\nu} = 0{,}267.$$

D'autre part, on trouvera sur la figure 2 A le déplacement des composantes α et β de la pyridine (la raie la plus intense a seule été représentée).

On peut en déduire que :

1° Du fait de la liaison intermoléculaire N—H... N *l'effet d'écran intramoléculaire de l'atome* N *du pyrrole sur son proton en* α (*et, à un degré moindre, en* β) *est augmenté* (σ varie d'environ 15 % pour α, 5 % pour β);

2° En même temps, *l'effet d'écran intramoléculaire de l'atome N de la pyridine sur son proton en α* (et à un degré moindre en β ou γ) *est diminué.*

2° *Pyrrole et solvants oxygénés. — L'acétylacétone, l'acétone et le dioxane* produisent des effets analogues à ceux de la pyridine, mais plus faibles : La composante β ne se déplace que très faiblement, mais la composante α se déplace nettement vers les champs faibles (sur la figure 2 B, seule a été représentée la composante la plus intense; le couplage J reste constant, ici aussi). On notera que nos résultats sont en contradiction apparente avec ceux de Reeves [3].

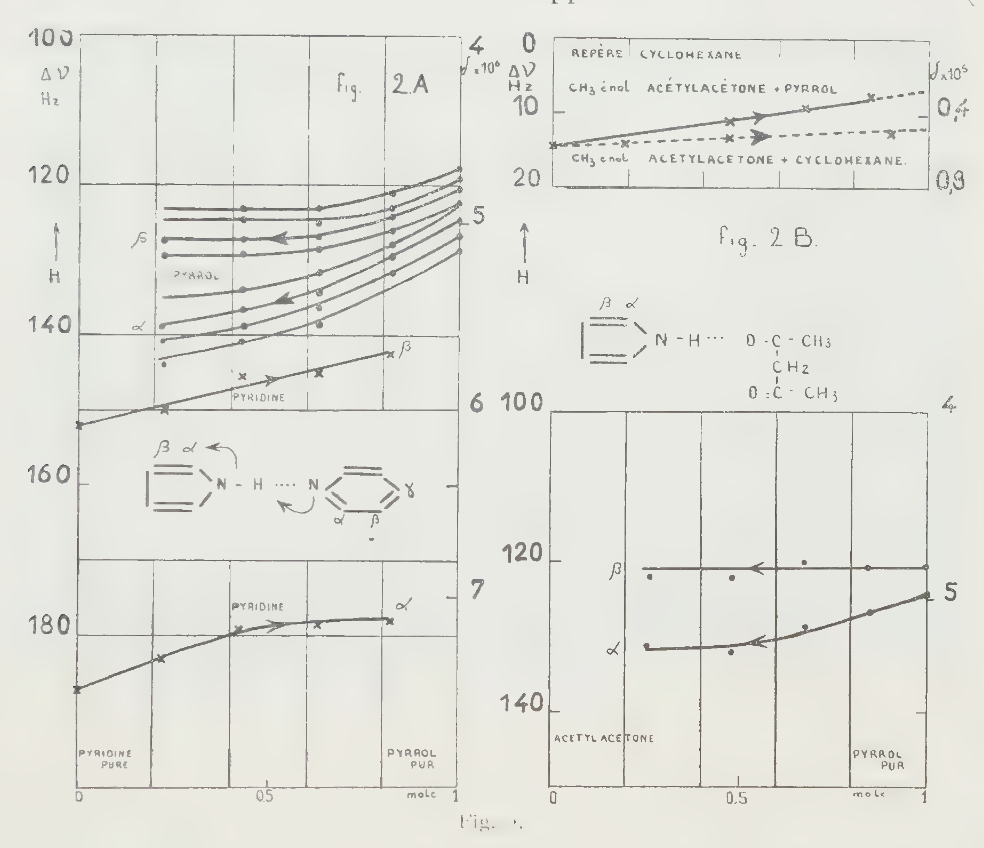


Fig. 2.

Cela résulte de ce que nous repérons les raies par rapport au cyclohexane, alors que cet auteur utilisait comme repère la raie CH_3 énol. Or, comme le montre la partie supérieure de la figure 2 B, cette raie CH_3 se déplace dans les mélanges pyrrole + acétylacétone (et, également, pour cyclohexane + acétylacétone; cyclohexane + acétone; pyrrole + acétone).

On peut tirer de ces observations les mêmes conclusions que pour les mélanges pyrrole-pyridine.

(1) M. Freymann, *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 11.

(2) Vinogradov et Linnell, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 93; N. Fuson, P. Pineau et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 454.

(3) *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1351.

ÉLECTROCHIMIE. — *Caractéristiques dynamiques du nerf artificiel d'Ostwald-Lillie au cours de la période réfractaire. Interprétation polarographique.* Note (*) de MM. **Louis Gougerot** et **Rinaldo Alfieri**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'étude des caractéristiques dynamiques obtenues par imposition d'ondes triangulaires de courant alternatif d'une fréquence de quelques hertz a montré l'existence, au cours de la période réfractaire du modèle d'Ostwald-Lillie (fer dans l'acide nitrique), de paliers transitoires qui sont interprétés comme des paliers de polarographie de l'ion nitreux, auquel Bonhöffer attribue l'existence de cette période réfractaire.

On sait que, guidé par des considérations de cinétique chimique de la réaction de passivation du fer dans l'acide nitrique, Bonhöffer ([1]), ([2]) attribue en grande partie la période réfractaire du nerf artificiel d'Ostwald-Lillie au dégagement d'acide nitreux qui a accompagné l'excitation. Le meilleur argument expérimental en faveur de cette interprétation est que l'addition de substances qui, telles l'urée, détruisent NO^2H, entraîne un raccourcissement important de cette période réfractaire.

Dans une étude antérieure sur l'excitation par le courant alternatif de ce modèle ([3]), nous avions été frappés par l'existence, à la suite d'une excitation, sur les courbes traçant en fonction du temps le potentiel à courant imposé de l'électrode de fer (par rapport à une électrode indifférente de platine) d'un « crochetage » transitoire; celui-ci apparaissait aussitôt après la repassivation lorsque l'impédance (évaluée par l'amplitude du potentiel alternatif), très basse pendant la durée du potentiel d'action, était remontée à une valeur proche de sa valeur initiale; il disparaissait après une durée en liaison avec la période réfractaire, car cette disparition annonçait en général, lorsque l'intensité alternative imposée était suffisante, une nouvelle excitation dans les quelques périodes suivantes.

La présente Note apporte de ce phénomène une étude expérimentale plus précise au moyen de caractéristiques dynamiques obtenues par des ondes triangulaires de courant imposé à très basse fréquence.

Technique. — Un fil de fer à basse teneur en carbone (0,7 %), enrobé de plexiglas sauf sur sa tranche, et une large électrode de platine plongent dans un godet contenant de l'acide nitrique (densité 1,33), pur ou saturé en urée. Par l'intermédiaire d'une forte résistance série (50 000 Ω) un courant formé d'ondes triangulaires symétriques fournies par un générateur très basse fréquence (oscillateur TBF, GB 64 de la C. R. C.) est imposé à la cellule électrochimique, avec une amplitude de l'ordre de 0,4 mA. Celle-ci est suffisante pour provoquer, très peu de temps après sa mise en route, une excitation du fer. La tension de la source (proportionnelle au courant) est appliquée aux plaques de déviation horizontale d'un oscillographe

cathodique, la tension entre fer et platine aux plaques de déviation verticale : on réalise ainsi une caractéristique intensité-tension à courant imposé, puisque la variation du courant est linéaire entre chaque retournement; mais caractéristique dynamique, puisque la fréquence des ondes triangulaires est comprise entre 0,25 et 5 Hz.

Résultats. — L'allure des courbes obtenues est compliquée et montre bien la non-linéarité de l'impédance. Mais le fait le plus marquant est

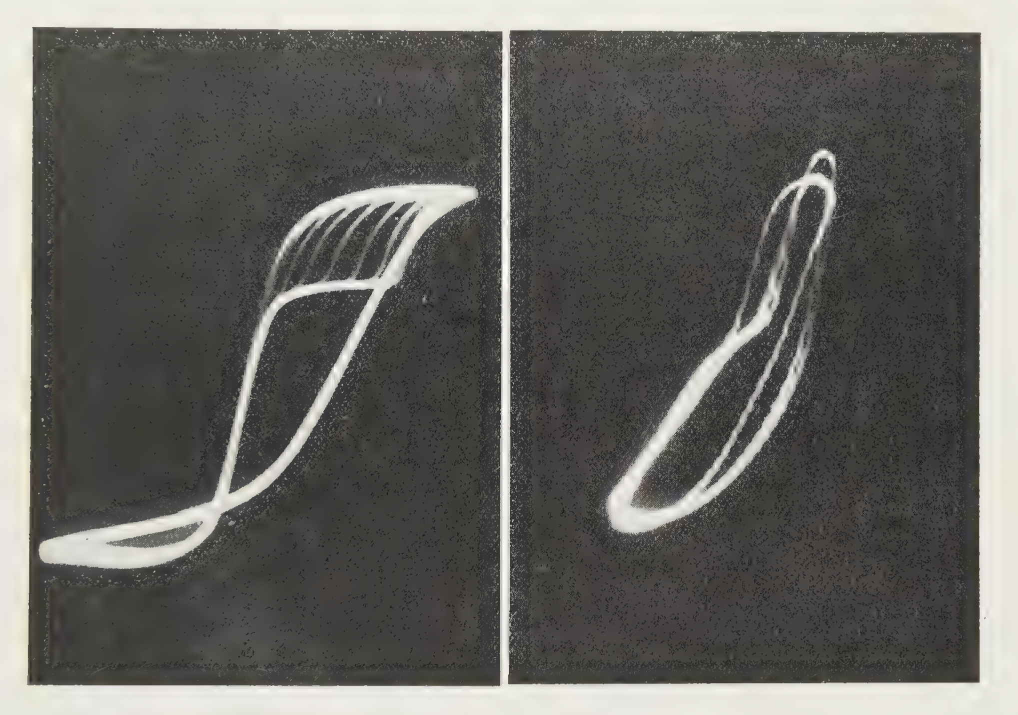


Fig. 1. Fig. 2.

l'existence, dans la région où le fer devient anode, *d'un palier* apparaissant dès que la caractéristique atteint sa plus grande hauteur; *la largeur de ce palier est d'emblée maximale, puis elle décroît au cours des cycles successifs*, enfin le palier lui-même disparaît. La photographie de la figure 1 a été prise en laissant plusieurs cycles s'impressionner sur le même cliché : de droite à gauche on y observe bien des paliers de largeur décroissante. La fréquence des ondes triangulaires y étant de 2 Hz, l'évolution complète a duré 8 cycles, soit 4 s. La fréquence optimum est au voisinage de 2 Hz, mais on observe nettement ce phénomène entre 0,25 et 5 Hz, sa durée semble d'ailleurs d'autant plus longue que la fréquence est plus basse. A fréquence plus basse la durée d'un cycle est trop grande pour saisir plusieurs paliers successifs; à fréquence plus élevée la capacité propre

élevée des électrodes les masque. Mais surtout l'existence de ces paliers paraît bien liée à la période réfractaire, pour les raisons suivantes :

1° Les données précédentes se rapportent à l'acide nitrique saturé en urée, donnant une période réfractaire courte de l'ordre de quelques secondes; lorsqu'on utilise de l'acide nitrique pur sans urée où la période réfractaire est de l'ordre de la minute, l'évolution des paliers est qualitativement la même, mais beaucoup plus lente (plus de 20 fois);

2° Lorsque l'intensité alternative est suffisante, des excitations répétées peuvent avoir lieu ; une excitation nouvelle suit de peu la disparition des paliers;

3° Pour une intensité alternative plus faible on n'observe plus d'excitations répétées par le courant alternatif lui-même; mais on peut tester l'excitabilité en surimposant un choc très bref de décharge de condensateur (pendant la portion du cycle rendant le fer cathode) : on constate alors qu'un choc d'amplitude liminaire avant l'imposition du courant alternatif est inefficace tant que le palier poursuit son évolution et ne redevient efficace que lorsque le palier a disparu.

Il est tentant d'interpréter ces paliers comme analogues à des paliers de polarographie (sur électrode de fer) correspondant à l'ion nitreux. Ainsi serait mise en évidence la bouffée d'acide nitreux en grande partie responsable, pour Bonhöffer, de la période réfractaire.

Pour essayer de le confirmer nous avons voulu voir si un pareil palier s'observait dans un milieu où la présence de l'ion nitreux était certaine. Nous n'y sommes pas parvenu avec des électrodes inattaquables (platine), mais avec une électrode de fer dans une solution très diluée de nitrite de soude, à condition d'ajouter des ions Fe^{+++} (sous forme de quelques gouttes de solution concentrée de Fe_2Cl_6) en supprimant brusquement une polarisation cathodique continue sur le fer, on reproduit des paliers analogues, dans la même région de potentiel et qui évoluent dans le temps de façon analogue (*fig.* 2).

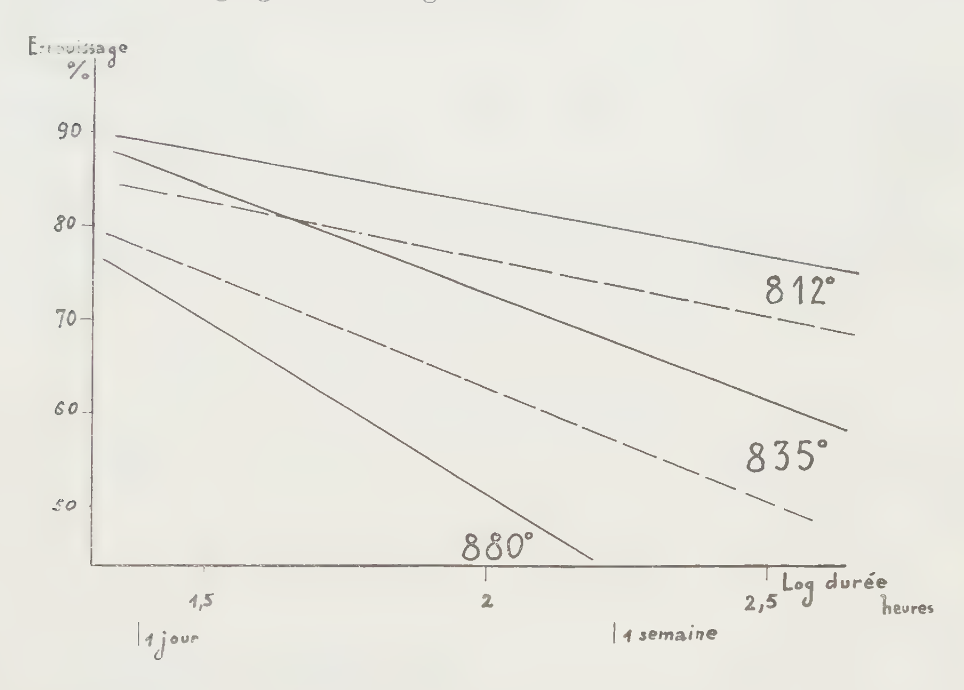
(*) Séance du 26 janvier 1959.
(1) K. F. Bonhöffer, *J. Gen. Physiology*, 32, 1948, p. 69.
(2) K. F. Bonhöffer, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 521.
(3) L. Gougerot et R. Alfieri, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 2023.

(*Laboratoire de Physique, Faculté de Médecine, Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des conditions de traitement thermique sur la croissance exagérée du fer doux*. Note de M. **Pierre Coulomb**, présentée par M. Georges Chaudron.

La croissance exagérée du fer doux est due à une élimination d'impuretés par l'hydrogène. Son apparition dépend de la composition chimique et des conditions du laminage, mais aussi du vieillissement à la température ambiante avant recuit et des conditions d'échange métal-gaz (épaisseur de la tôle et température).

Dans une Note antérieure [1], nous avions conclu de l'aspect micrographique des grains « secondaires » et surtout de l'influence du taux de laminage sur leur apparition, que la croissance exagérée dans le fer doux de type Armco était probablement liée à l'élimination par recuit dans l'hydrogène d'impuretés présentes dans le métal sous forme de phase séparée ou de ségrégation intergranulaire.



Nous avons cherché à confirmer plus directement le rôle joué par l'élimination des impuretés. Nous avons d'abord constaté que la croissance exagérée n'apparaissait pas si l'on recuisait pendant une longue durée un métal laminé dans une ampoule scellée sous atmosphère d'argon. Nous avons ensuite comparé la taille et la morphologie des grains obtenus sur six éprouvettes d'un même fer [2] ayant subi les traitements suivants :

		Traitement initial.	Taux de laminage à froid (%).	Traitement final.
a_1	Tôle dans l'état normalisé	–	63	Recuit de 192 h à 890° sous courant d'hydrogène
a_2		–	79	
b_1		Recuit 272 h à 890° sous courant d'hydrogène	63	
b_2			79	
c_1		Recuit 272 h à 890° dans une ampoule d'argon	63	
c_2			79	

Les traitements *a* et *c* conduisent seuls à l'apparition de gros grains de croissance exagérée. Dans le traitement *b*, le recuit initial sous hydrogène

élimine avant l'écrouissage une partie au moins des impuretés en cause, et retarde ou supprime ainsi la croissance exagérée; la comparaison des résultats des traitements *b* et *c* montre que l'absence de cristaux secondaires après le traitement *b* n'est pas due à une modification de la structure ou de la texture de départ par un premier recuit à température élevée.

Cet effet de l'hydrogène par action chimique ou par entraînement de constituants volatils est souligné par l'effet de l'épaisseur de la tôle qui modifie la cinétique des échanges métal-gaz. Nous avons comparé la recristallisation après laminage et recuit du même fer, soit dans son épaisseur initiale 3,1 mm, soit après réduction de l'épaisseur à 1,5 mm par fraisage et polissage d'une face. Les résultats obtenus au point de vue de la croissance exagérée après des écrouissages allant de 58 à 90 % et un recuit de 25 h à 890° semblent dépendre bien plus directement de l'*épaisseur finale de la tôle* que du taux d'écrouissage (tableau I).

TABLEAU I.

Exemple montrant l'influence de l'épaisseur finale et de l'écrouissage E *sur la croissance exagérée.*

Épaisseur initiale (mm).	Épaisseur finale (mm)	1,33.	0,62.	0,31.
3,1		E = 57 % Pas de secondaire décelable	E = 80 % Secondaires assez gros	–
1,5		–	E = 58 % Secondaires assez gros	E = 79 % Secondaires très petits

La durée d'incubation et l'aspect final du grain dépendent d'autres facteurs que la composition chimique, l'épaisseur et les conditions du laminage. Les résultats que nous exposons dans cette Note ont été obtenus par une élévation progressive de la température du four et de l'échantillon, il fallait 4 h environ pour atteindre 890°. Nous avons cependant mis en évidence le rôle important d'un vieillissement à la température ambiante effectué entre l'écrouissage élevé du métal et le recuit final. Ce vieillissement dont on peut constater l'effet sur les propriétés mécaniques du métal (la charge de rupture s'élève de quelques kilogrammes par millimètre carré en quelques jours après le laminage) retarde l'apparition et l'évolution des grains de croissance discontinue, limite fortement la taille des grains obtenus sur un métal assez fortement écroui (85 % par exemple) et influe sur leur texture comme nous le verrons dans une publication ultérieure. Nous étudions donc actuellement l'influence d'un vieillissement à diverses températures et l'effet de la vitesse de montée en température du recuit final.

La température du recuit final elle-même joue un rôle essentiel sur la

cinétique du phénomène : nous avons porté sur la figure quelques courbes donnant en fonction de l'écrouissage les durées de recuit nécessaires à diverses températures pour constater l'apparition des premiers grains de croissance exagérée (tracé interrompu), et pour permettre l'envahissement de la tôle par de gros grains parfaits (tracé continu). Cette seconde durée est sensiblement double de la première. Bien que pour toutes les températures comprises entre 790° et le point de transformation A_3 la croissance exagérée apparaisse avant un mois de recuit, il n'est pas possible de tirer des périodes d'incubation mesurées une énergie d'activation unique pour tous les écrouissages. Ces études cinétiques ne nous permettent donc pas de préciser le mécanisme de la croissance exagérée.

Une analyse approfondie du phénomène nécessiterait l'usage de fers très purs contenant chacun une seule impureté susceptible d'être éliminée dans l'hydrogène, par exemple le carbone, le soufre ou l'oxygène. Comme dans le cas des alliages fer-silicium, plusieurs types d'impuretés peuvent sans doute jouer un rôle analogue.

(1) P. Coulomb et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 494.

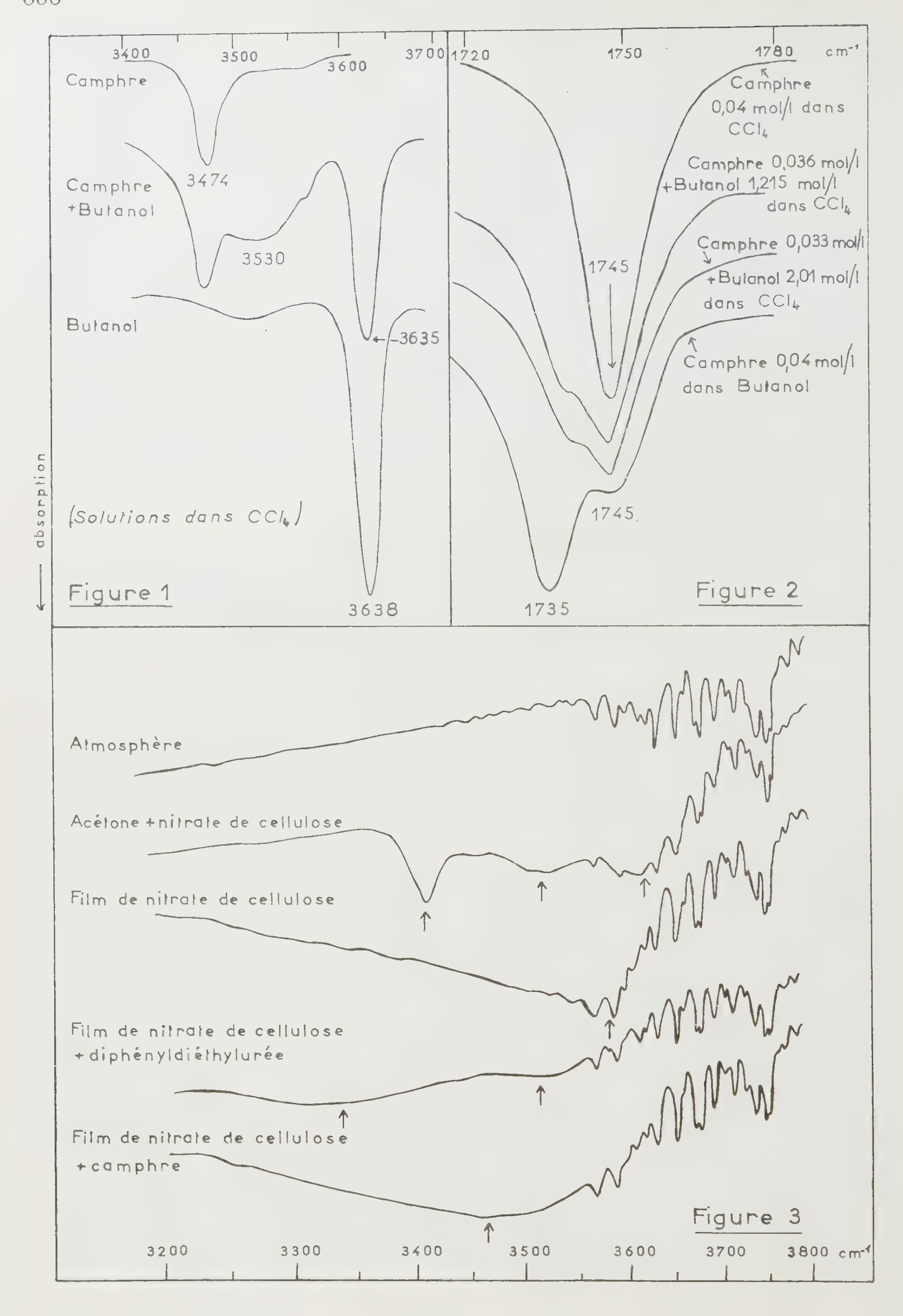
(2) Il s'agit d'un fer Armco de composition : C, 0,030 % ; Mn, 0,025 % ; S, 0,016 % ; P, 0,007 % ; Al_{met}, 0,002 % ; Al_2O_3, 0,003 % ; N_2, 0,0045 % ; Ni, 0,12 % ; Cu 0,15 %.

(*Centre de Recherches Métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de quelques composés d'addition du nitrate de cellulose.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien**, MM. **Georges Champetier** et **Gilbert Chérubin**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Deux d'entre nous ont publié une première étude par spectroscopie infrarouge des composés moléculaires d'addition du nitrate de cellulose et de l'acétone (I) (1). Grâce à un meilleur outillage (2), nous avons pu reprendre cette étude et l'étendre au cas de deux autres plastifiants : le camphre (II) et la diphényldiéthylurée (III).

L'hypothèse directrice de ce travail est la formation de liaisons hydrogène entre les groupements carbonyles des molécules de plastifiants et les groupements oxhydryles non estérifiés du nitrate de cellulose. C'est ce qui nous a conduits à examiner tout d'abord dans le tétrachlorure de carbone des mélanges dilués d'un alcool, donneur de protons, le butanol, avec les trois molécules porteuses du groupement carbonyle, accepteurs de protons. Les spectres ont été enregistrés dans les régions de 3 600 et 1700 cm^{-1} pour y observer la position des vibrations de valence ν (OH) et ν (CO).



3400
3500
3600
3700
Camphre
3474
Camphre
+Butanol
3530
Butanol
3635
absorption
(Solutions dans CCl4)
3638
Figure 1
1720
1750
1780
cm⁻¹
Camphre
0,04 mol/l dans
CCl4
Camphre 0,036 mol/l
+Butanol 1,215 mol/l
dans CCl4
Camphre 0,033 mol/l
+Butanol 2,01 mol/l
dans CCl4
Camphre 0,04 mol/l
dans Butanol
1745
1745
1735
Figure 2
Atmosphère
Acétone + nitrate de cellulose
Film de nitrate de cellulose
Film de nitrate de cellulose
+ diphényldiéthylurée
Film de nitrate de cellulose
+ camphre
Figure 3
3200
3300
3400
3500
3600
3700
3800 cm⁻¹

Pour des concentrations convenables — [région 3 000 cm^{-1} : butanol 0,05 mol/l, I, II ou III 0,15 à 0,3 mol/l; région 1600 cm^{-1} butanol 1 à 2 mol/l, I, II ou III 0,02 à 0,04 mol/l] — on constate sur les courbes d'absorption un dédoublement des bandes ν (OH) et ν (CO) [tableau (1 à 7)]. Il y a donc formation d'un complexe moléculaire par liaisons hydrogène $\rangle C{=}O \ldots H{-}O$; cette interprétation est confirmée par le balancement des intensités des bandes ν (OH) et ν (CO) illustré dans les figures 1 et 2.

A la lumière de ces premières conclusions, les spectres du nitrate de cellulose (*fig.* 3) peuvent être interprétés facilement. Le film de nitrate de cellulose pur [tableau (8)] présente une bande assez large vers 3 590 cm^{-1}, position qui correspond à des vibrateurs OH faiblement liés. La solution de nitrate de cellulose dans l'acétone [tableau (9)] montre dans cette même région une absorption très large avec deux sous-maximums vers 3 610 et 3 520 cm^{-1}; le premier correspond aux vibrateurs OH des molécules de nitrate de cellulose non complexés, le second aux vibrateurs liés aux groupements carbonylés de l'acétone. On trouve bien d'ailleurs à 1709 cm^{-1} l'absorption due aux vibrateurs C=O, perturbés par liaisons hydrogène. Pour le film nitrate de cellulose-camphre [tableau (10)], la bande ν (CO) occupe la même position que dans le complexe butanol-camphre; quant à la bande ν (OH), large de 200 cm^{-1}, environ, nous n'avons pas réussi à la dédoubler, mais seulement à modifier la position de son centre situé vers 3 450 cm^{-1} en fonction de la proportion de camphre. Pour le film nitrate de cellulose-diphényldiéthylurée [tableau (11)], la bande ν (OH) très large présente dans certaines conditions deux sous-maxima, vers 3 520 et 3 330 cm^{-1}; dans la région de 1650 cm^{-1}, une bande caractéristique du nitrate de cellulose, ν (NO_2), ne permet pas de distinguer l'absorption propre aux vibrateurs ν (C=O), l'exemple du butanol conduisant à l'attendre dans la région de 1630 cm^{-1}.

Mélanges.	ν_{OH} (cm^{-1}).	ν_{OH} complexé (cm^{-1}).	$2\nu_{CO}$ (cm^{-1}).	ν_{CO} (cm^{-1}).	ν_{CO} complexé (cm^{-1}).
(1) Butanol (Sol. CCl_4)	3 638	–	–	–	–
(2) Acétone I (Sol. CCl_4)	–	–	3 410	1 717	–
(3) Camphre II (Sol. CCl_4)	–	–	3 474	1 745	–
(4) Diphényldiéthylurée III (Sol. CCl_4)	–	–	3 294	1 655	–
(5) I + butanol (Sol. CCl_4)	3 638	∼3 520	–	1 718	1 709
(6) II + » »	3 635	∼3 530	3 474	1 745	1 735
(7) III + » »	3 637	∼3 480	3 294	1 652	1 633
(8) Nitrate de cellulose (film)	∼3 590	–	–	–	–
(9) Nitrate de cellulose + I (Sol. CCl_4)	3 610	∼3 520	3 410	–	1 709
(10) » » + II (film)	∼3 450		–	–	1 733
(11) » » + III (film)	∼3 520	∼3 330	–	–	1 645 (très large)

Il semble qu'on puisse conclure à l'existence de complexes moléculaires par liaisons hydrogène entre le nitrate de cellulose et les trois molécules carbonylées étudiées. De tels complexes avaient déjà été mis en évidence sans qu'il ait été possible de préciser le mécanisme de leur formation ([3]).

(*) Séance du 26 janvier 1959.

([1]) G. Champetier et G. Chérubin, *Die Makromoleculare Chemie*, **18**, 1955, p. 178.

([2]) Région 3 000 : spectromètre Perkin Elmer, 112 double passage, prisme LiF; Région 1 600 : spectromètre Perkin Elmer, 21 double faisceau, prisme CaF_2.

([3]) Desmaroux, *Mémorial Poudres*, **20**, 1923, p. 70; **23**, 1928, p. 54; *J. Chim. Phys.*, **28**, 1931, p. 63; F. Boyer-Kawenoki et G. Champetier, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1053; F. Boyer-Kawenoki, *ibid.*, **236**, 1953, p. 2315.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la structure électronique des hydrocarbures monocycliques conjugués.* Note de M[lle] **Françoise Combet-Farnoux** et M. **Gaston Berthier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dès les débuts de la Chimie quantique, il avait été indiqué qu'un système de six électrons π formé par l'arrangement régulier de cinq ou sept carbones non saturés $(CH)_5^-$ ou $(CH)_7^+$, devrait posséder des propriétés aromatiques analogues à celles du benzène ([1]). Le développement de la chimie des ferrocènes et des tropones a permis récemment de vérifier la validité de ces prédictions. Du point de vue quantitatif cependant, les études théoriques ont été limitées au domaine des transitions électroniques ([2]). Des calculs plus détaillés s'étant révélés utiles pour l'interprétation de certaines expériences de spectrographie de masse ([3]), ([4]), nous donnons ici quelques résultats concernant l'énergie de résonance des différents ions et radicaux cyclopentadiényle et tropénium.

Les calculs ont été effectués par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées, à partir d'orbitales atomiques $2p\pi$ de charge effective $Z^* = 3{,}18$, espacées de 1,40 Å. Toutes les intégrales atomiques ont été prises en considération, mais les variations possibles de la charge effective ou de la distance internucléaire C—C avec l'ionicité de chaque composé ont été négligées. Les orbitales moléculaires que nous avons utilisées sont celles qui correspondent à la symétrie complète du pentagone ou de l'heptagone régulier :

$$\varphi_k = \mathfrak{N} \sum_{r=1}^{n} e^{2\pi i \frac{k(r-1)}{n}} \chi_r \qquad (k = 0,\ 1,\ \ldots,\ n-1).$$

L'emploi de ces formes complexes est indispensable pour l'étude des configurations à couches électroniques incomplètes, comme celles des radicaux $(CH)_5^{\bullet}$ et $(CH)_7^{\bullet}$, parce qu'elles donnent la bonne distribution des électrons entre les

orbitales dégénérées. Dans le cas des ions $(CH)_5^+$ et $(CH)_7^-$, il s'ajoute une dégénérescence de spin, à lever par interaction de configuration du premier ordre.

L'énergie de conjugaison d'un système d'électrons π ou énergie de résonance verticale [5], peut être définie de la façon suivante : si E_N représente l'énergie de l'état fondamental et E_K l'énergie de la formule chimique de référence, l'énergie de conjugaison est $R = E_K - E_N$, à condition que E_K et E_N soient calculées avec les mêmes approximations au moyen de fonctions d'onde totales Ψ_K et Ψ_N de même forme.

Dans le cas présent, Ψ_K est donc le déterminant construit sur les fonctions mono-électroniques qui représentent les électrons π localisés sur les doubles liaisons ou sur les atomes de carbone de la formule chimique. Du fait que ces fonctions ne sont pas en général orthogonales, pour le calcul de E_K il y a lieu d'effectuer une orthogonalisation préalable [5]; mais comme ce procédé ne conduit pas nécessairement à un système de fonctions équivalent aux orbitales localisées pour les états à couches incomplètes [6], nous avons préféré calculer E_K directement à partir des orbitales non orthogonales par la formule de Löwdin [7], ce qui permet de vérifier ensuite la validité des différents systèmes d'orbitales orthogonales possibles.

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous; la première colonne contient les valeurs de R calculées par la méthode complète, la seconde colonne celles qu'on trouve en adoptant le schéma simplifié de Pariser et Parr [8] pour la détermination des intégrales électroniques. Dans ce dernier calcul, l'intégrale semi-empirique β de la théorie a été fixée à $-43{,}8$ kcal/mol, par ajustement sur l'énergie de résonance verticale du benzène estimée par Mulliken [5].

	R (kcal/mol)	
Composés.	Méthode complète.	Méthode simplifiée.
$(CH)_5^-$	149,0	124,9
$(CH)_5^{\cdot}$	27,5	60,7
$(CH)_5^+$ $^3A'_2$	140,8	97,5
$(CH)_5^+$ $^1E'_2$	81,1	70,7
$(CH)_5^+$ $^1A'_1$	21,4	44,0
Benzène [5]	73,1	(78,4)
$(CH)_7^+$	170,7	146,6
$(CH)_7^{\cdot}$	43,0	79,3
$(CH)_7^-$ $^3A'_2$	153,7	114,3
$(CH)_7^-$ $^1E'_2$	131,2	107,7
$(CH)_7^-$ $^1A'_1$	108,8	101,0

Certaines discordances apparaissent, dans le cas des états à couches incomplètes tout au moins, mais les deux méthodes s'accordent pour attribuer aux systèmes de six électrons π $(CH)_5^-$ et $(CH)_7^+$, une énergie R importante, supé-

rieure même à celle du benzène. Il semble que l'expérience conduise à une conclusion identique ([4]).

([1]) E. Hückel, *Z. Paysik*, 70, 1931, p. 204.
([2]) A. Julg et B. Pullman, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 481 ; H. C. Longuet-Higgins et K. L. Mc Even, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 719.
([3]) P. N. Rylander, S. Meyerson et H. M. Grubb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 842.
([4]) H. J. Dauben, Communication personnelle.
([5]) R. G. Parr et R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.
([6]) G. Berthier, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 141.
([7]) *Ph. Rev.*, 97, 1955, p. 1490.
([8]) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La décarboxylation des acides α aminés en présence de cétones.* Note (*) de M. **Georges Chatelus**, présentée par M. Marcel Delépine.

La décarboxylation thermique des acides α aminés aliphatiques et aromatiques donne naissance à l'amine correspondante, avec des rendements élevés, lorsqu'on opère au sein d'une cétone convenablement choisie. La réaction se produit normalement, sans donner lieu à transamination.

On sait que les acides α aminés se décarboxylent thermiquement dans un milieu convenable (hydrocarbures, par exemple), en présence de substances comme les peroxydes qui accélèrent considérablement la vitesse de réaction, en donnant l'amine correspondante.

Par ailleurs, la décarboxylation des acides aminés en présence d'un aldéhyde aromatique est une réaction rapide, ainsi que l'avait constaté Curtius ([1]). La réaction ne conduit pas seulement à l'amine attendue : ainsi, en présence d'aldéhyde benzoïque, la valine se décarboxyle partiellement en isobutylamine mais surtout, par suite de transamination, en benzylamine.

Dose ([2]) a montré qu'on obtenait uniquement l'isobutylamine en décarboxylant la valine en présence de diméthylaminobenzaldéhyde. La transformation n'est cependant pas totale.

Ayant constaté l'influence favorable à la décarboxylation de petites quantités d'α-tétralone, au sein d'un hydrocarbure, et nous inspirant des observations ci-dessus, nous avons substitué aux milieux inertes habituellement choisis, une cétone aromatique simple.

C'est ainsi que dans l'acétophénone, solvant et réactif, on décarboxyle la leucine avec un rendement pratiquement quantitatif. Il est logique de supposer qu'il se forme une combinaison analogue à une base de Schiff entre l'acide aminé et la cétone, combinaison qui se décarboxylerait plus

aisément que l'acide lui-même en donnant la base de Schiff se formant normalement entre la cétone et l'amine finale. Cette base peut aisément s'hydrolyser en isoamylamine et cétone, l'amine étant recueillie sous forme de chlorhydrate.

Contrairement à ce qui se passe avec l'aldéhyde benzoïque, les cétones aromatiques étudiées ne donnent pas lieu à transamination. On obtient avec des rendements habituellement élevés, l'amine correspondant à l'acide mis en œuvre. La réaction peut se schématiser :

$$R-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CO_2H + C_6H_5-CO-CH_3 \rightarrow R-CH_2-CH_2-N=C\begin{matrix}\diagup C_6H_5 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

$$\xrightarrow[H_2O]{HCl} R-CH_2-CH_2-NH_2 + C_6H_5-CO-CH_3 \qquad R = C_6H_5,\ iC_3H_7$$

Mode opératoire. — Dans un appareil rodé, chauffé électriquement ou par thermostat, on porte 10 g de leucine au sein de 40 g d'acétophénone à 150°, pendant 2 h. On agite mécaniquement pour assurer l'homogénéité du milieu et opère sous léger courant d'azote.

La réaction est contrôlée au moyen de deux absorbeurs, à chaux sodée et ascarite qu'on pèse en fin d'opération, obtenant le poids de CO_2 éliminé.

On libère l'amine de sa combinaison avec la cétone, par traitement à HCl 3 N aqueux. On extrait le chlorhydrate d'amine qu'on dessèche.

Une opération ainsi conduite a donné les résultats suivants :

Poids de leucine : 10 g;

Acétophénone : 40 g;

CO_2 dégagé : 3,25 g (théorie : 3,35 g);

Taux d'azote du produit brut de réaction : 2,2 %;

Poids de chlorhydrate d'isoamylamine pur 8 g (F 215°) (80 % de la théorie).

L'acétophénone est aisément récupérable après lavage et distillation.

Le mode opératoire n'est ainsi décrit qu'à titre d'exemple; nous poursuivons les recherches en vue d'en préciser certains points.

Extension de la réaction. — Cette réaction a été étendue :

a. Aux acides α aminés aliphatiques (leucine, valine, etc.);

aux acides α aminés comportant un noyau aromatique, telle la phénylalanine (CO_2 dégagé : 100 %; rendement en amine : 81 %);

aux acides α aminés monoalcoylés à l'azote : la N-monométhylleucine, par exemple (CO_2 dégagé : 92 % théorie; on obtient le chlorhydrate de N-méthylisoamylamine avec un rendement de 80 %, F 180°). Dans ce cas le produit intermédiaire n'est pas la base de Schiff : sa structure sera élucidée ultérieurement. Dans les mêmes conditions, les acides aminés N-dialcoylés ne se décarboxylent pas.

b. A d'autres cétones cycliques ou aromatiques (cyclohexanone, méthylcyclohexanones, cycloheptanone, benzophénone, camphre, etc.).

La limitation du choix des cétones est liée en premier lieu à leur structure (les cétones aliphatiques permettent des décarboxylations très partielles) : il est vraisemblable que celle-ci intervient dans l'aptitude que présentent les cétones à donner des bases de Schiff avec l'acide aminé qu'on fait réagir. En second lieu, à leur point d'ébullition qui doit permettre d'atteindre une vitesse de décarboxylation suffisante.

L'extension de ce procédé de décarboxylation est à l'étude, mais, d'ores et déjà, il nous paraît applicable à l'obtention d'amines à partir d'une grande variété d'acides α aminés et, éventuellement, au dosage de certains de ces acides par décarboxylation quantitative.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) T. CURTIUS et G. LEDERER, *Ber. d. Chem. Ges.*, **19**, 1886, p. 2462.

(2) K. DOSE, *Chem. Ber.*, **90**, 1957, p. 1251.

(*Institut du Pétrole, Rueil-Malmaison.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure de quelques composés hétérocycliques dérivés de la fluoroyl-(2) acétone.* Note de M. **MODESTE MARTYNOFF**, présentée par M. Marcel Delépine.

La constitution des isoxazoles et du pyrazole résultant de l'action de l'hydroxylamine ou de l'hydrazine sur la fluoroyl-(2) acétone a été déterminée par des synthèses non ambiguës, à partir des cétones dibromées ayant le même squelette carboné que la β-dicétone.

Au cours d'une étude sur la fluoroyl-(2) acétone (I) (1), j'avais décrit, entre autres, quelques composés hétérocycliques qui en dérivent par action de l'hydroxylamine, de l'hydrazine et de la phénylhydrazine. Étant donnée la constitution asymétrique de la β-dicétone, on pouvait envisager pour chacun de ces composés deux formules correspondant à l'un ou à l'autre des deux énols (II) et (III), théoriquement possibles.

$$(2)C_{13}H_9—CO—CH_2—CO—CH_3 \quad \text{(I)}$$

$$(2)C_{13}H_9—C(OH)=CH—CO—CH_3 \quad \text{(II)}$$

$$(2)C_{13}H_9—CO—CH=C(OH)—CH_3 \quad \text{(III)}$$

Vue l'étroite analogie de comportement chimique que présentent la fluoroyl-(2) acétone et son isologue la benzoylacétone, les structures (IV), (VI) et (VIII), dérivées de la forme énolique (II), paraissaient *a priori* plus

probables que les structures (V), (VII) et (IX), correspondant à l'énol (III) :

```
CH3—C——CH            CH3—C——CH            CH3—C——CH
    ||    ||              ||    ||              ||    ||
    N    C—C13H9(2)       N    C—C13H9(2)       N    C—C13H9(2)
     \  /                  \  /                  \  /
      O                     NH                    N—C6H5
    (IV)                  (VI)                  (VIII)

(2)C13H9—C——CH       (2)C13H9—C——CH       (2)C13H9—C——CH
         ||    ||             ||    ||             ||    ||
         N    C—CH3           N    C—CH3           N    C—CH3
          \  /                 \  /                 \  /
           O                    NH                   N—C6H5
         (V)                  (VII)                 (IX)
```

Afin d'apporter une preuve expérimentale à cette hypothèse, je me suis proposé d'effectuer la synthèse des dérivés hétérocycliques mentionnés par une méthode non ambiguë en faisant réagir les bases azotées sur les deux cétones dibromées (X) et (XI) :

$(2)C_{13}H_9—CHBr—CHBr—CO—CH_3$ (X) $\qquad$ $(2)C_{13}H_9—CO—CHBr—CHBr—CH_3$ (XI)

comportant le même squelette carboné que la fluoroyl-(2) acétone. Dans ces conditions la cétone (X) devait donner les dérivés (IV), (VI) et (VIII), et son isomère, les composés (V), (VII) et (IX).

Au cours de cette étude je me suis heurté à des difficultés expérimentales liées à l'instabilité des cétones halogénées en milieu alcoolique alcalin dans lequel on effectue les condensations. Aussi n'ai-je pu réaliser qu'une partie des six synthèses que je m'étais proposées, à savoir celles des isoxazoles (IV) et (V) ainsi que du pyrazole (VII).

L'isoxazole obtenu à partir du dérivé dibromé (X) s'est révélé identique à l'isoxazole précédemment décrit (*loc. cit.*) qui constitue le produit principal de la condensation de l'hydroxylamine avec la fluoroyl-(2) acétone. Par conséquent, la structure (IV) du méthyl-3 [fluoryl-(2)]-5 isoxazole qui avait été assignée à cette substance se trouve confirmée. Notons que, d'après les nouveaux essais, l'action de l'hydroxylamine sur la β-dicétone donne en fait naissance aux deux isoxazoles théoriquement possibles mais l'isomère (V) se fait en très faible quantité.

Des deux pyrazoles prévus par la théorie, un seul a pu être isolé ; les produits résultant de l'action de l'hydrazine sur la cétone dibromée (XI) ou sur la β-dicétone sont les mêmes. Toutefois il ne semble pas qu'il y ait lieu d'en tirer des conséquences sur la forme énolique auquel ce produit correspond et de lui attribuer la structure (VII) de préférence à la structure (VI). En effet, les pyrazoles non substitués en 5 présentent parfois un phénomène d'oscillation

des liaisons en vertu duquel les schémas (VI) et (VII) ne représentent que les deux états limites relatifs à un corps unique.

Les condensations des dibromocétones (X) et (XI) avec la phénylhydrazine ne m'ont pas permis d'obtenir les phénylpyrazoles attendus (VIII) et (IX). La synthèse du pyrazole (VI) à partir de (X) a également échoué. Dans ces cas la débromuration entre les deux atomes de carbone est beaucoup plus rapide que les réactions conduisant aux produits hétérocycliques.

Les cétones α.β-dibromées (X) et (XI) ont été préparées respectivement à partir de la fluoral-(2) acétone (XII) et du crotonyl-2 fluorène (XIII),

$$\underset{\text{(XII)}}{(2)C_{13}H_9-CH{=}CH-CO-CH_3} \qquad \underset{\text{(XIII)}}{(2)C_{13}H_9-CO-CH{=}CH-CH_3},$$

par bromuration en milieu éthéré ou dans le sulfure de carbone. La fluoral-(2) acétone a été synthétisée par condensation du formyl-(2) fluorène avec l'acétone tandis que le crotonyl-2 fluorène a été obtenu par action du chlorure de crotonyle sur le fluorène. La structure des produits étudiés a été déterminée par l'analyse élémentaire et par la mesure des spectres d'absorption.

Partie expérimentale. — *γ-oxo-α-[fluoryl-(2)]-α-butylène* [fluoral-(2) acétone], $C_{17}H_{14}O$, (XII). — Dans un mélange de formyl-2 fluorène (25 g), d'acétone (75 g) et d'eau (10 ml) on ajoute de la soude à 10 % (3,3 ml). On agite pendant 2 h 1/2, neutralise et extrait les produits de condensation au moyen du chloroforme. La fluoral-(2) acétone se dépose dans l'alcool en cristaux nacrés F 148°. Calculé % C 87,18; H 5,97; trouvé %, C 87,12; H 6,08. Une très faible partie insoluble dans l'alcool est constituée par la *di [fluoral-(2)] acétone*, $C_{31}H_{22}O$. Cristaux jaunes (xylène), F 269°. Calculé %, C 90,73; H 5,37; trouvé %, C 90,27; H 5,46. La fraction $É_{17}$ 165-195° de la distillation des résidus huileux fournit encore une quantité appréciable de cétone F 148°. Rdt 15 g.

γ-oxo-α-[fluoryl-(2)] α.β-dibromo-butane, $C_{17}H_{14}OBr_2$, (X). — Une suspension de fluoral-(2) acétone (6,6 g) dans l'éther anhydre (60 ml), agitée mécaniquement et refroidie à 0°, est additionnée, goutte à goutte, d'une solution éthérée glacée de brome (4,5 g dans 40 ml). Le dérivé bromé est essoré aussitôt, lavé à l'éther de pétrole et recristallisé dans un mélange de benzène et de ligroïne. Cristaux blancs, fondant vers 155° avec décomposition. Calculé %, C 51,77; H 3,55; Br 40,61; trouvé %, C 51,74; H 3,90; Br 40,81. Rdt 9,6 g. Ce dibromure est peu stable. Il réagit avec l'alcool bouillant en donnant naissance à *γ-oxo-α[fluoryl-(2)]-α(β)-éthoxy-β(α)-bromo-butane*, $C_{19}H_{19}O_2Br$, F 121° dans lequel l'un des deux atomes de brome (vraisemblablement en α) est remplacé par un groupement éthoxy. Calculé %, C 63,51; H 5,29; Br 22,28; trouvé %, C 63,51; H 5,62; Br 22,46.

Méthyl-3 [fluoryl-(2)]-5 isoxazole, $C_{17}H_{13}ON$, (IV). — A un mélange de dérivé dibromé précédent (2,4 g) et de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,8 g) dans l'alcool (30 ml) on ajoute une solution aqueuse à 50 % de potasse (4 ml).

On chauffe 30 mn à reflux et précipite par un excès d'eau. La cristallisation fractionnée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole donne avec un faible rendement des cristaux jaune pâle F 196°. Calculé %, C 82,59; H 5,26; N 5,67; trouvé %, C 82,31; H 5,60; N 5,42. Le point de fusion mélangé et le spectre d'absorption montrent que cet isoxazole est identique à celui (*loc. cit*) qui constitue le produit principal de l'action de l'hydroxylamine sur la β-dicétone.

α-oxo-α-[fluoryl-(2)]-β-butylène (crotonyl-2 fluorène), $C_{17}H_{14}O$, (XIII). — Un mélange de fluorène (53,6 g) et de chlorure de crotonyle (34 g) au sein du sulfure de carbone est additionné, petit à petit, de chlorure d'aluminium (41,9 g). On le chauffe ensuite à reflux jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Après le traitement habituel, on distille sous pression réduite. La cétone bout à 248° sous 15 mm. Cristaux crème (alcool), F 98°. Calculé %, C 87,18; H 5,97; trouvé %, C 87,31; H 5,90. Rdt 28 g. On récupère 19 g de fluorène.

α-oxo-α-[fluoryl-(2)] β.γ-dibromo-butane, $C_{17}H_{14}OBr_2$, (XI). — Ce dibromure a été préparé par action du brome (5,5 g) sur le crotonyl-2 fluorène à 0° au sein du sulfure de carbone. Cristaux blancs (alcool), F 189°. Calculé %, C 51,77; H 3,55; Br 40,61; trouvé %, C 52,33; H 3,61; Br 40,13. Rdt 6 g.

Méthyl-5[fluoryl-(2)]-3-isoxazole, $C_{17}H_{13}ON$, (V). — On opère comme dans le cas de l'isoxazole précédent. Aiguilles jaune pâle (alcool), F 185°. Calculé %, C 82,59; H 5,26; N 5,67; trouvé %, C 81,99; H 5,49; N 5,77.

Méthyl-1 [fluoryl-(2)]-3 pyrazole, $C_{17}H_{14}N_2$, (VI $\leftrightarrow$ VII). — On dissout 2 g de cétone dibromée et 1,7 g d'hydrate d'hydrazine à 98 % dans de l'alcool et ajoute à la solution bouillante, peu à peu, 1,7 ml de potasse à 50 %. On maintient à ébullition pendant 45 mn. Cristaux jaunes (alcool), F 224°. Le produit est identique à celui qui résulte de l'action de l'hydrazine (ou de la semicarbazide) sur la fluoroyl-(2) acétone (*loc. cit.*).

(1) M. MARTYNOFF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1057.

(*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Sorbonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les phosphites dialcoyliques*. Note de MM. **GEORGES QUESNEL** et **GÉRARD MAVEL**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le calcul de la réfraction moléculaire des phosphites dialcoyliques liquides à la température ordinaire, nous a permis de déterminer le pourcentage des deux formes phosphite et phosphonate en équilibre.

Les réactions chimiques des phosphites dialcoyliques montre que ceux-ci réagissent, soit sous la forme phosphite :

$$HO-P\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown OR\end{matrix} \qquad \text{(forme « énol »)}$$

soit sous la forme phosphonate :

$$H-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}\begin{matrix}OR\\ OR\end{matrix} \quad \text{(forme « céto »)}$$

Les valeurs des réfractions des liaisons P—O et P=O ayant été déterminées récemment par R. G. Gillis, J. F. Horwood et G. L. White [1], nous devions pour calculer le pourcentage des formes « céto » et « énol », préciser la valeur de la réfraction de la liaison P—H et ensuite comparer les valeurs expérimentales des réfractions moléculaires avec les valeurs calculées pour chacune des deux formes. Dans nos calculs nous avons employé les valeurs des réfractions de liaisons suivantes :

C—H = 1,676 [2], C—C = 1,296 [2], C=O = 1,46 [2], P—O = 3,18 [1],
P=O = — 1,22 [1], O—H = 1,73 [3], C=C = 4,16 [3].

1. *Calcul de la réfraction de liaison* P—H. — Dans les phosphines primaires et secondaires la liaison P—H ne pouvant faire l'objet d'une isomérie nous avons, avec les données expérimentales connues, calculé la valeur de la réfraction de liaison. Ces données quoique trop peu nombreuses, sont concordantes et en prenant la valeur moyenne nous ne pensons pas être loin de la valeur réelle.

Nos résultats sont consignés dans le tableau I :

TABLEAU I.

Phosphine.	n_D^{20}.	d_4^{20}.	R (mol).	R (P—H).
$H-P\begin{matrix}/CH_2-CH_2OH\\ \backslash CH_2-CH_2OH\end{matrix}$ [4]	1,4895	1,035	34,02	4,44
$\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\!>\!P-CH_2-CH_2OH$ [4]	1,4950	1,004	22,66	3,94
$\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\!>\!P-CH_2-CHOH-CH_3$ [4]	1,4863	0,9764	27,07	3,82

Soit une valeur moyenne de 4,07 pour la réfraction de liaison P—H.

2. *Calcul du pourcentage céto-énolique dans les phosphites dialcoyliques.* — Le tableau II fournit avec les valeurs de l'indice de réfraction, de la densité, les résultats de nos calculs : la réfraction moléculaire expérimentale, les valeurs calculées de la réfraction moléculaire pour la forme énolique R_1 et pour la forme cétonique R_2, le pourcentage d'énol dans le produit pur, arrondi à une unité près.

Seul le phosphite di-2-éthylhexylique donne des résultats abhérents,

nous pensons que cela est dû à des données expérimentales erronées provenant du peu de stabilité de certains phosphites dialcoyliques.

TABLEAU II.

Phosphite.	n_D^{20}.	d_4^{20}.	R.	R_1.	R_2.	Énol (%).
Diméthylique (5)	1,4036	1,2004	22,34	24,25	22,19	7
Diéthylique (5)	1,4080	1,0742	31,69	33,55	31,49	10
Dipropylique (5)	1,4172	1,0184	41,03	42,84	40,78	12
Diisopropylique (5)	1,407	0,9981	41,65	42,84	40,78	42
Di-(n)-butylique (5)	1,4240	0,9888	50,10	52,14	50,08	1
Di-(t)-butylique (5)	1,4200	0,9759	50,28	52,14	50,08	10
Di-(n)-hexylique (5)	1,4325	0,9486	68,75	70,73	68,67	4
Di-(n)-heptylique (5)	1,4382	0,9363	77,95	80,03	77,97	0
Di-(n)-octylique (5)	1,4420	0,9286	87,24	89,33	87,27	0
Di-2-éthylhexylique (6)	1,4423	0,937	86,41	89,33	87,27	–
Di-2-octylique (5)	1,439	0,9133	88,07	89,33	87,27	4
Dinonylique (7)	1,4458	0,9212	96,82	98,62	96,56	13
Didécylique (7)	1,4502	0,9157	106,29	107,92	105,86	17
Di-1-phényléthylique (7)	1,5465	1,1333	81,09	82,27	80,21	43
Diallylique (8)	1,4430	1,079	39,79	41,70	39,64	7
Monoéthylique monoamylique (10)	1,4189	0,9935	45,71	47,70	45,44	13
Monoéthylique monohexylique (7)	1,4268	0,9883	50,38	52,14	50,08	15

Conclusion. — La réfraction moléculaire expérimentale permet une évaluation approchée de l'équilibre existant dans les phosphites dialcoyliques liquides à l'état pur.

(1) R. G. GILLIS, J. F. HORWOOD et G. L. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2999.
(2) VOGEL-CRESSWELL, JEFFERY et LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, (London), 1952, p. 514.
(3) VICKERY et DENBIGH, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 62.
(4) KNUNYANTS et STERLIN, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 56, 1947, p. 49.
(5) G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus compounds*, J. W. S., 1950, p. 202-203.
(6) VICTOR, *Chemicals*, Brochure publicitaire.
(7) ARBUSOV, *Doklady. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 83, 1951, p. 79-80.
(8) Corps préparé par l'un d'entre nous.
(9) DASU RAMASWAMI et ERNST R. KIRCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1763.
(10) G. M. KOSOLAPOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4989.

(*Laboratoire de l'École Normale*, 24, *rue Lhomond*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Thioéthers anthraquinoniques α et leurs dérivés d'oxydation*. Note (*) de M. **ROBERT PANICO**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les thioéthers anthraquinoniques α s'obtiennent à partir des anthraquinones α chlorées correspondantes par action des mercaptans. Ces derniers résultent de la scission alcaline des sels de S-alcoyl-*iso*-thiuronium. Les sulfoxydes et les sulfones anthraquinoniques correspondants ont été préparés.

Au cours de recherches précédentes ([1]), nous avions préparé divers thioéthers anthraquinoniques α, I. Les méthodes d'obtention de ces corps déjà décrites se ramenaient à l'alcoylation du thiol correspondant. Celui-ci dérivait de l'amino-1 anthraquinone par diazotation et remplacement du reste diazoïque par -SCN, puis scission alcaline ([2]), ou bien de la chloro-1 anthraquinone, par action de Na_2S_2 puis réduction du disulfure formé ([3]). Ces méthodes étaient laborieures ; de plus, le disulfure et le thiol intermédiaires, peu solubles, étaient difficiles à purifier.

La mobilité des atomes de chlore en position α sur l'anthraquinone, mise à profit dans la réaction précédente ([3]) nous avait déjà permis d'obtenir la phénylthio-1 anthraquinone, I ($R = C_6H_5$), et la diphénylthio-1.4 anthraquinone, III ($R = C_6H_5$) à partir des anthraquinones chlorées correspondantes par action du thiophénol en milieu alcalin ([1]). Cette réaction devait pouvoir s'étendre au cas des mercaptans aliphatiques et alicycliques : c'est ce que l'expérience a confirmé. De plus, en raison des désagréments que présente la manipulation de ces substances, nous avons préféré les préparer dans le milieu réactionnel. Nous avons utilisé un mode de formation des mercaptans mentionné par divers auteurs, savoir : l'hydrolyse alcaline des sels de S-alcoyl-*iso*-thiuronium (résultant de la fixation d'un halogénure d'alcoyle sur la thio-urée) en mercaptides alcalins ([4]), ([5]). Nous avons repréparé de cette manière les thioéthers I méthylique, éthylique et benzylique, et obtenu de plus la cyclohexylthio-1 anthraquinone : $C_{20}H_{18}O_2S$, I ($R = C_6H_{11}$), composé orangé, F_{inst} 125-126°. La même réaction appliquée à la chloro-1 méthoxy-4 anthraquinone a conduit au dérivé II décrit par Fries et Schürmann ([3]).

A partir de la dichloro-1.4 anthraquinone, nous avons préparé de même les dithioéthers anthraquinoniques III. Ceux-ci avaient été obtenus par Gattermann ([2]) à partir de l'amino-1 anthraquinone par nitration, diazotation, remplacement des restes diazoïque et nitré par -SCN et scission alcaline suivie d'alcoylation. Nous avions repris, au cours d'un précédent travail ([6]), cette série de réactions dans le cas du dérivé méthylé et nous avions obtenu un produit fondant à 293-294° au lieu de 127°, la température donnée par Gattermann ([2]).

Cette dissemblance était curieuse, et la formation de ce même dithioéther à partir de la dichloro-1.4 anthraquinone (identité confirmée par l'épreuve du mélange avec un échantillon préparé suivant la technique de Gattermann) apporte, s'il en était besoin, une preuve supplémentaire de la constitution de cette substance. La même méthode a été appliquée au cas des dithioéthers III éthylique, $R = C_2H_5$, $C_{18}H_{16}O_2S_2$, cristaux rouge foncé, F_{inst} 218-219°, F 177° ([2]) et benzylique, $R = CH_2C_6H_5$, $C_{28}H_{20}O_2S_2$, cristaux rouge vif, F_{inst} 278-279°, F 230° ([2]). L'écart avec les données de Gattermann ([2]) est ici moins important que dans le cas du dithioéther méthylique.

Ce mode de préparation des thioéthers anthraquinoniques α à partir des

anthraquinones α chlorées donne de bons rendements (toujours supérieurs à 70 %) lorsque R est un reste aliphatique ou alicyclique. Par contre, pour les restes aromatiques, la variante des sels de thiuronium ne présente pas d'intérêt, ces composés s'obtenant à partir des thiophénols et non par action des halogénures d'aryle sur la thio-urée : elle ne permet donc pas d'éviter la manipulation séparée du thiophénol.

Par oxydation des thioéthers anthraquinoniques I au moyen de H_2O_2 en milieu acétique, nous avons obtenu les sulfones correspondantes, IV :

méthanesulfonyl-1 anthraquinone, $R=CH_3$, $C_{15}H_{10}O_4S$, F_{inst} 259-260°, F 254° [2] ;
éthanesulfonyl-1 anthraquinone, $R=C_2H_5$;
α-toluènesulfonyl-1 anthraquinone, $R=CH_2C_6H_5$; ces trois composés avaient été obtenus par Gattermann [2] par oxydation chromique des thioéthers ;
cyclohexanesulfonyl-1 anthraquinone, $R=C_6H_{11}$, $C_{20}H_{18}O_4S$, cristaux jaune pâle, F_{inst} 223-224° ;
benzènesulfonyl-1 anthraquinone, $R=C_6H_5$, $C_{20}H_{12}O_4S$, cristaux jaune vif, F_{inst} 241-242° ;
méthanesulfonyl-1 méthoxy-4 anthraquinone, V, $C_{16}H_{12}O_5S$, cristaux jaunes, F_{inst} 225-226°, obtenue à partir du thioéther II.

L'oxydation des dithioéthers III dans les mêmes conditions conduit aux disulfones VI :

diméthanesulfonyl-1.4 anthraquinone, $R=CH_3$, $C_{16}H_{12}O_6S_2$ F_{inst} 291-292°, F 280° [2] ;
diéthanesulfonyl-1.4 anthraquinone, $R=C_2H_5$;
di-α-toluènesulfonyl-1.4 anthraquinone, $R=CH_2C_6H_5$, $C_{28}H_{20}O_6S_2$, F_{inst} 266-267°, F 263° [2] ;
ces trois disulfones avaient été décrites par Gattermann [2] ; l'accord avec les constantes physiques indiquées par cet auteur est assez satisfaisant ;
dibenzènesulfonyl-1.4 anthraquinone, $R=C_6H_5$, $C_{26}H_{16}O_6S_2$, cristaux jaunes, F_{inst} 282-283°.

L'oxydation nitrique des thioéthers I, outre une importante résinification, fournit les sulfoxydes correspondants, VII :

en plus de la méthanesulfinyl-1 anthraquinone ($R=CH_3$) [7] et de l'éthanesulfinyl-1 anthraquinone ($R=C_2H_5$) [3] déjà décrites, nous avons préparé :
α-toluènesulfinyl-1 anthraquinone, $R=CH_2C_6H_5$, $C_{21}H_{14}O_3S$ cristaux jaunes, F_{inst} 235-237° (déc.) ;
cyclohexanesulfinyl-1 anthraquinone, $R=C_6H_{11}$, $C_{20}H_{18}O_3S$, cristaux jaune orangé, F_{inst} 221-223° (déc.) ;
benzènesulfinyl-1 anthraquinone, $R=C_6H_5$, $C_{20}H_{12}O_3S$, cristaux jaunes, F_{inst} 236-237° ;
méthanesulfinyl-1 méthoxy-4 anthraquinone, VIII, $C_{16}H_{12}O_4S$, cristaux jaune d'or, F_{inst} 231-232°.

Dans le cas des dithioéthers III, l'oxydation nitrique donne également lieu à une importante résinification accompagnant la formation des disulfoxydes IX, et, parfois, des monosulfoxydes X :

méthanesulfinyl-1 méthylthio-4 anthraquinone, X, $R=CH_3$, $C_{16}H_{12}O_3S_2$, cristaux orangé vif, F_{inst} 255-257° ;

diméthanesulfinyl-1.4 anthraquinone, IX, R=CH_3, $C_{16}H_{12}O_4S_2$, cristaux jaune d'or, F_{inst} 288-289° (déc.);

diéthanesulfinyl-1.4 anthraquinone, IX, R=C_2H_5, $C_{18}H_{16}O_4S_2$, cristaux jaune vif, F_{inst} 232-234° (déc.);

α-toluènesulfinyl-1 benzylthio-4 anthraquinone, X, R=$CH_2C_6H_5$, $C_{28}H_{20}O_3S_2$, cristaux orangé vif, F_{inst} 258-260° (déc.);

di-α-toluènesulfinyl-1.4 anthraquinone, IX, R=$CH_2C_6H_5$, $C_{28}H_{20}O_4S_2$, cristaux jaunes, F_{inst} 250-253° (déc.);

benzènesulfinyl-1 phénylthio-4 anthraquinone, X, R=C_6H_5, $C_{26}H_{16}O_3S_2$, cristaux jaune orangé, F_{inst} 224-226° (déc.);

dibenzènesulfinyl-1.4 anthraquinone, IX, R=C_6H_5, $C_{26}H_{16}O_4S_2$, cristaux jaune clair, F_{inst} 323-324° (déc.).

O Z / O — O Z / O OCH3 — O Z / O Z

Z = { S-R I; S(→O)(→O)-R IV; S(→O)-R VII }
Z = { S-CH3 II; S(→O)(→O)-CH3 V; S(→O)-CH3 VIII }
Z = { S-R III; S(→O)(→O)-R VI; S(→O)-R IX }

O S-R→O / O S-R X

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) R. Panico, *a. Comptes rendus*, **233**, 1952, p. 659; *b. Ann. Chim.*, **10**, 1955, p. 709.

(2) L. Gattermann, *Ann. Chem.*, **393**, 1912, p. 132, 139, 166.

(3) K. Fries et G. Schürmann, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, **52**, 1919, p. 2181.

(4) R. L. Frank et P. V. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1946, p. 2104.

(5) H. Schmitt et M. Polonovski, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 616.

(6) R. Panico, réf. (1 b), p. 727.

(7) K. Fries, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, **45**, 1912, p. 2971.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles*, 10, *rue Vauquelin, Paris* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution de l'isophotooxyde de tétraphénylfulvène : produits de transformation et de scission.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Basselier**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Essais en vue de relier la structure de l'isooxyde à celle de quelque corps connu de la série cyclopentanique. Des tentatives de passages directs d'une série à l'autre n'ayant pas abouti au résultat voulu, on a réussi une jonction indirecte par un intermédiaire acyclique, la tétraphénylpentènedione. Descriptions de plusieurs corps cyclopentaniques, dont des isophotooxydes inaccessibles par isomérisation des photooxydes.

Le seul produit isolable résultant de la photooxydation du tétraphénylfulvène, I, n'a pas les caractères d'un photooxyde; des arguments ont été présentés [1], [2], en faveur de la constitution II, qui en fait un diépoxyde. Il m'a paru, cependant, nécessaire de confirmer cette structure par le passage régulier à une série connue.

a. Le plus séduisant était, sans conteste, de relier ce corps II, ou ses dérivés, aux photodérivés des cyclopentadiènes tétra- ou penta-phénylés qui ont fait l'objet au laboratoire d'études approfondies [3]. En dépit de persévérants efforts, le passage direct de l'une à l'autre série n'a pu être effectué en aucun des deux sens inverses. Pour établir entre elles un lien continu il a fallu se résigner à passer par la série acyclique, c'est-à-dire à introduire la complication d'une ouverture du cycle pentagonal. Cette laborieuse voie détournée n'en a pas moins permis d'apporter, comme on va le voir, une confirmation tout à fait catégorique à la formule proposée, II, pour le corps photooxyfulvénique.

b. La scission oxydante à l'ozone était un moyen simple de passer à la série tétraphénylcyclopentanique par éjection du carbone méthylénique. Le produit résultant [4], III, $C_{29}H_{20}O_3$, F_{inst} 192°, a la constitution de l'isophotooxyde de la tétraphénylcyclopentadiénone (tétracyclone), de tous points comparable à l'isophotooxyde du tétraphénylcyclopentadiène, dont la formule, IV, vient d'être établie [2]. Malheureusement, ce corps, III, ne peut pas être atteint à partir de la tétracyclone, pas plus que le photooxyde dont il devrait provenir et dont on ne connaît que les produits de scission [5], [6]. Nos propres essais de photooxydation dans des conditions estimées favorables à l'isomérisation n'ont pas abouti. Et nous n'avons pas mieux réussi à obtenir le corps par époxydation à l'acide perphtalique. Ces premières tentatives de réaliser une liaison directe entre les deux séries ont ainsi abouti à des échecs.

Faute de ce résultat, un passage à la tétracyclone elle-même aurait satisfait à l'une des données du problème. Justement, les isophotooxydes cyclopentadiéniques connus abandonnent facilement leurs deux oxygènes par action du zinc et de l'acide acétique, en régénérant les deux doubles liaisons. Malheureusement, cette même réaction ne donne que des résines avec le dérivé de la tétracyclone. Quant aux réducteurs plus énergiques, hydrures complexes par exemple, ils attaquent la fonction cétone en premier lieu.

Ceci faisait naître, alors, l'espoir d'atteindre l'isophotooxyde tétraphénylcyclopentanique, IV, par réduction sélective intégrale du carbonyle. Les tentatives par la réaction de Huang-Minlon n'ayant pas eu d'heureux effets, on a insisté en essayant de procéder en deux temps.

Le premier temps, réduction par le borohydrure de potassium, conduit au diépoxyde, VII *b*, $C_{29}H_{22}O_3$, F_{inst} 219°, du tétraphényl-2.3.4.5 cyclo-

pentadiénol-1 ([7]), VI *b*, dont le photooxyde et, *a fortiori*, l'isooxyde ne sont pas décrits. En conséquence, à ce stade-là, il n'y avait pas à attendre de raccordement avec un terme connu. Mais le stade suivant s'est dérobé, lui aussi, quoique pour d'autres raisons. Comme il ne pouvait être question de réduire directement la fonction carbinolique secondaire, bien plus résistante que les fonctions époxydiques, on s'est efforcé, d'ailleurs vainement, de passer par l'ester chlorhydrique, la fragilité des ponts oxydiques perturbant l'action des agents chlorurants ordinaires. Un essai de réduction de l'ester méthanesulfonique du diépoxycarbinol VII *b*, $C_{30}H_{24}O_5S$, F_{inst} 263°, s'est montré infructueux.

a : R = C_6H_5 b : R = H Φ = C_6H_5

Une dernière tentative est à mentionner pour mémoire. Le corps dont la photooxydation, en série cyclopentadiénique, a été la plus étudiée est le carbinol pentaphénylé, VI *a* ([3]). De ce fait, son groupe de dérivés aurait dû être un objectif de choix dans le présent travail, en raison de la facilité avec laquelle se forme, par grignardage, l'isophotooxyde VII *a*, $C_{35}H_{26}O_3$, F_{inst} 282°. C'est, malheureusement, le seul corps du groupe qui ait résisté obstinément aux efforts pour le produire par la photooxydation du carbinol VI *a*.

c. Après cette cascade d'insuccès il a paru superflu d'insister dans la même direction, d'autant que la méthode par dégradation plus poussée du corps fulvénique offrait des perspectives encourageantes par la netteté des réactions ([2]) transformant l'isophotooxyde, IV, de tétraphénylcyclopentadiène en didésylméthane V. Un processus parallèle devait conduire au didésylcarbinol, IX, et la jonction, souhaitée, entre les deux séries devait pouvoir se faire sur un terme commun, la tétraphényl-1.2.4.5 pentènedione-1.5, X, provenant, d'un côté, V, d'une déshydrogénation, et, de l'autre côté, IX, d'une déshydratation. C'est ce qui a pu, enfin, être réalisé.

L'aluminohydrure de lithium réduit simultanément les deux fonctions époxydiques et le carbonyle de la diépoxycétone III en un triol, VIII, $C_{29}H_{26}O_3$, incolore F_{inst} 162°, qu'on obtient aussi bien par l'action du même réactif sur l'intermédiaire décrit plus haut, l'isophotooxyde, VII *b*, de tétraphénylcyclopentadiénol. Par ouverture oxydante du cycle (acide periodique en acide acétique, ou tétracétate de plomb en benzène), se produisant entre les hydroxyles contigus, on passe au didésylcarbinol, IX, $C_{29}H_{24}O_3$, incolore, F_{inst} 134°. Des essais variés de déshydratation n'ont pas permis d'accéder directement à la pentènedione X, mais, comme nous étions en droit de l'espérer vu l'exceptionnelle stabilité des sels ferriques complexes des α ω-diarylpentènediones ([8]), la transformation a lieu par action de $FeCl_3$ et donne le chloroferrate correspondant, bien cristallisé, F_{inst} 256-257°.

Le même complexe se forme, sous l'influence du même réactif, à partir du didésylméthane, V, le chlorure ferrique déterminant, cette fois-ci, au lieu d'une déshydratation, une déshydrogénation, comme dans un grand nombre d'autres cas similaires ([8]).

A partir des complexes ferriques des deux origines, on ne libère qu'une seule et même tétraphénylpentènedione ([9]), X, $C_{29}H_{22}O_2$, F_{inst} 148°, qui établit ainsi une transition sans faille entre isophotooxydes des séries fulvénique et cyclopentadiénique.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

([1]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J.-J. Basselier, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2209.

([2]) Ch. Dufraisse, G. Rio et J.-J. Basselier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1640.

([3]) J. Aubry, *Thèse ingénieur-docteur*, Paris, 1957.

([4]) Des actions inhibitrices ont été observées dans cette ozonolyse : elles sont en cours d'étude.

([5]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Aubry, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1170.

([6]) N. M. Bikales et E. I. Becker, *J. org. Chem.*, 21, 1956, p. 1405.

([7]) N. O. V. Sonntag, S. Linder, E. I. Becker et P. E. Spoerri, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2283.

([8]) *Cf.* W. Dilthey et coll., divers Mémoires, spécialement pour la pentènedione isomérique : W. Dilthey et T. Böttler, *Ber.*, 52, 1919, p. 2040.

([9]) Les dérivés de cette pentènedione, y compris les sels avec les acides, les sels avec les bases et le chloroferrate, sont en cours d'étude.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Calcul de l'ordre directionnel dans les polycristaux.*

Note (*) de MM. **François Gallissot** et **Robert Vergne**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs étendent la théorie de L. Néel au cas d'un polycristal cubique macroscopiquement isotrope et calculent la surstructure d'orientation créée par déformation mécanique dans un polycristal cubique d'une solution solide binaire.

Pour essayer d'interpréter des résultats expérimentaux [1] nous avons été amenés à étendre le calcul de L. Néel [2] au cas d'un polycristal macroscopiquement isotrope constitué par de petites cristallites orientées au hasard.

Notations. — Soit $x^1 x^2 x^3$ un système d'axes rectangulaires liés au corps. Nous désignerons par $X^1 X^2 X^3$ les axes quaternaires d'une cristallite. L'orientation du système X^ρ est quelconque par rapport à celle du système x^i. On passe de l'un à l'autre par les relations

$$\| x^i \| = \| m^i_\rho \| . \| X^\rho \|,$$
$$\| X^\rho \| = \| M^\rho_i \| . \| x^i \|,$$

$\| m^i_\rho \|$; $\| M^\rho_i \|$, matrices orthogonales inverses :

$$m^i_\rho = M^\rho_i .$$

1. *Calcul de la surstructure d'orientation dans une cristallite.* — L. Néel [2] a montré que dans une solution solide binaire de constituants A et B, de concentration atomique C_B petite devant C_A, seules interviennent dans l'établissement de la surstructure les liaisons B-B [*cf.* § 10 du Mémoire [2]].

En désignant par (α^ρ) les cosinus directeurs d'une liaison B-B dans le système X^ρ la dilatation relative de cette liaison s'écrit

$$\frac{\delta r_\alpha}{r_0} = \sum_{\rho\sigma} \varepsilon_{\rho\sigma} (\alpha^\rho)(\alpha^\sigma),$$

r_0 étant défini par l'équation (52) [§ 18 du Mémoire [2]].

Le tenseur de déformation $\varepsilon_{\rho\sigma}$ relatif à la cristallite considérée est parfaitement défini ; mais quelconque.

La variation d'énergie due à la dilatation δr_α de la liaison B-B est $Q\,\delta r_\alpha$; Q étant défini au paragraphe 18, équations (56) et (57) du Mémoire [2].

La probabilité d'observer cette liaison dans la position (α^ρ) à la température T_1 est proportionnelle à exp. $\{ Q\,\delta r_\alpha \}$. Cette probabilité s'écrit $\mathfrak{P} = 1 + (2 g_0 D_0 / k T_1)\,\delta r_\alpha$, en remarquant que $Q\,\delta r_\alpha$ est petit devant $k T_1$.

La probabilité $\mathfrak{P}$ définit la nouvelle répartition d'équilibre des liaisons B-B à la température T_1, qu'une trempe rapide permet de conserver à la température T_0. De la connaissance de $\mathfrak{P}$ on déduit l'anisotropie magnétique liée à la surstructure d'orientation créée par la déformation.

Soient (γ^ρ) les cosinus directeurs de l'aimantation spontanée à la température T_0, l'énergie magnétique d'une liaison d'orientation (α^ρ) est donnée par

$$w = l_0 \left\{ \sum_{\rho\sigma} (\alpha^\rho)(\gamma^\rho)(\alpha^\sigma)(\gamma^\sigma) - \frac{1}{3} \right\} \varphi \qquad \text{[cf. § 20 du Mémoire (}^2\text{)].}$$

L'énergie moyenne w_m relative à une liaison pour toutes les orientations possibles de celle-ci s'obtient en prenant la valeur moyenne de w par rapport

aux (α^ρ). La symétrie cubique entraîne la nullité des termes impairs. La valeur moyenne de (α^ρ) étant $1/3$ quel que soit le réseau cubique considéré, ceci entraîne que le produit d'une constante par la valeur moyenne de

$$\left\{ \sum_{\rho\sigma} (\alpha^\rho)(\gamma^\rho)(\alpha^\sigma)(\gamma^\sigma) - \frac{1}{3} \right\}$$

est nul. w a pour expression

$$w = \frac{2g_0 D_0 r_0 l_0}{k T_1} \left\{ \sum_{\rho\sigma} (\alpha^\rho)(\gamma^\rho)(\alpha^\sigma)(\gamma^\sigma) - \frac{1}{3} \right\} \sum_{\rho'\sigma'} \varepsilon_{\rho'\sigma'} (\alpha^{\rho'})(\alpha^{\sigma'}).$$

En posant

$$R_4 = \overline{(\alpha^\rho)^4}; \qquad R_{22} = \overline{(\alpha^\rho)^2(\alpha^\sigma)^2} \quad (\rho \neq \sigma); \qquad W_0 = \frac{2g_0 D_0 r_0 l_0}{k T_1}$$

et en négligeant un terme inépendant des (γ^ρ) qui ne nous intéresse pas ici w_m s'écrit

$$(1) \qquad w_m = W_0 \left\{ (R_4 - R_{22}) \sum_{\rho=1}^{3} \varepsilon_{\rho\rho} (\gamma^\rho)^2 + 2 R_{22} \sum_{\rho \neq \sigma} \varepsilon_{\rho\sigma} (\gamma^\rho)(\gamma^\sigma) \right\}.$$

2. *Passage des déformations aux contraintes dans les axes de la cristallite.* — En désignant par $\varepsilon_{\rho\sigma}$ le tenseur des déformations, $\tau^{\rho'\sigma'}$ celui des contraintes et $s_{\rho\sigma\rho'\sigma'}$ le tenseur des constantes élastiques nous avons la relation $\varepsilon_{\rho\sigma} = s_{\rho\sigma\rho'\sigma'} \tau^{\rho'\sigma'}$. Dans le système cubique

$$s_{\rho\rho\rho\rho} = s_{11}, \qquad s_{\rho\rho\sigma\sigma} = s_{12},$$

$$s_{\rho\sigma\rho\sigma} = s_{\sigma\rho\rho\sigma} = s_{\sigma\rho\sigma\rho} = s_{\rho\sigma\sigma\rho} = \frac{1}{2} s_{44} = s' = \frac{1}{2c_{44}},$$

il reste seulement trois constantes élastiques : s_{11} ; s_{12} ; s'. Les composantes de $\varepsilon_{\rho\sigma}$ s'écrivent

$$\varepsilon_{\rho\sigma} = (s_{11} - s_{12}) \tau^{\rho\rho} + s_{12} \sigma, \qquad \varepsilon_{\rho\sigma} = s' (\tau^{\rho\sigma} + \tau^{\sigma\rho}),$$

σ étant la somme des contraintes principales.

w_m s'écrit alors en négligeant le terme indépendant des (γ^ρ)

$$(2) \qquad w_m = W_0 \left\{ (s_{11} - s_{12})(R_4 - R_{22}) \sum_{\rho} \tau^{\rho\rho} (\gamma^\rho)^2 + s' . 2 R_{22} \sum_{\rho \neq \sigma} \varepsilon_{\rho\sigma} (\gamma^\rho)(\gamma^\sigma) \right\}.$$

3. *Calcul de la contribution moyenne d'une liaison* B-B *à l'énergie de surstructure à l'échelle macroscopique.* — Écrivons les expressions (1) et (2) dans le système d'axe x^i lié à l'échantillon. Donnons à la cristallite toutes les orientations possibles par rapport à x^i, ces orientations étant réparties au hasard, et effectuons ensuite les moyennes sur ces orientations. Nous obtenons l'expression de l'énergie moyenne de surstructure d'une cristallite pour un tenseur quelconque des déformations ou des contraintes :

a. Partons de ([1])

$$\varepsilon_{\rho\sigma} = (m_\rho^i)(m_\sigma^j)\, e_{ij} = \sum_{ij} (\mathrm{M}_i^\rho)(\mathrm{M}_j^\sigma)\, e_{ij},$$
$$(\gamma^\rho) = (\mathrm{M}_{i'}^\rho)(\gamma'^{i'}).$$

e_{ij}, tenseur des déformations dans x^i;
$(\gamma'^{i'})$, cosinus directeurs de l'aimantation spontanée à la température T_0 dans $x^{i'}$.

Posons

$$\mathrm{M}_1 = \overline{(\mathrm{M}_i^\rho)^4}; \qquad \mathrm{M}_2 = \overline{(\mathrm{M}_i^\rho)^2(\mathrm{M}_j^\rho)^2} \quad (i \neq j);$$
$$\mathrm{M}_3 = \overline{(\mathrm{M}_i^\rho)^2(\mathrm{M}_j^\sigma)^2} \quad (\rho \neq \sigma,\ i \neq j); \qquad \mathrm{M}_4 = \overline{(\mathrm{M}_i^\rho)(\mathrm{M}_i^\sigma)(\mathrm{M}_j^\rho)(\mathrm{M}_j^\sigma)} \quad (\rho \neq \sigma,\ i \neq j).$$

On a tous calculs faits en négligeant les termes indépendants des (γ'^i) :

$$w'_m = \mathrm{W}_0 \Big\{ [3(\mathrm{R}_4 - \mathrm{R}_{22})(\mathrm{M}_1 - \mathrm{M}_2) + 12\,\mathrm{R}_{22}(\mathrm{M}_2 - \mathrm{M}_4)] \sum_i e_{ii}(\gamma'^i)^2$$
$$+ \Big[6[\mathrm{R}_4 - \mathrm{R}_{22}]\mathrm{M}_2 + 12\,\mathrm{R}_{22}(\mathrm{M}_3 + \mathrm{M}_4) \Big] \sum_{ij} e_{ij}(\gamma'^i)(\gamma'^j) \Big\}.$$

Soit en remarquant que

$$\mathrm{M}_1 = \frac{1}{5}; \qquad \mathrm{M}_2 = \frac{2}{15}; \qquad \mathrm{M}_3 = \frac{2}{15}, \qquad \mathrm{M}_4 = -\frac{1}{30}.$$

(3) $$w'_m = \mathrm{W}_0 \left\{ \frac{2}{5}(\mathrm{R}_4 - \mathrm{R}_{22}) + \frac{6}{5}\mathrm{R}_{22} \right\} \sum_{ij} e_{ij}(\gamma'^i)(\gamma'^j).$$

b. Partons de (2)

$$\tau^{\rho\sigma} = (\mathrm{M}_i^\rho)(\mathrm{M}_j^\sigma)\, t^{ij},$$
$$(\gamma^\rho) = (\mathrm{M}_{i'}^\rho)(\gamma'^{i'}).$$

t^{ij}, tenseur des contraintes dans x^i.

Par un calcul analogue et avec les mêmes conventions on trouve :

(4) $$w''_m = \mathrm{W}_0 \left\{ \frac{2}{5}(\mathrm{R}_4 - \mathrm{R}_{22})(s_{11} - s_{12}) + \frac{6}{5}\mathrm{R}_{22}\, s' \right\} \sum_{ij} t^{ij}(\gamma'^i)(\gamma'^j).$$

L'échantillon est macroscopiquement isotrope. Nous pouvons pour traduire ce fait faire deux hypothèses :

A. chaque parcelle de l'échantillon se déforme de la même façon;

B. est soumise aux mêmes contraintes.

Dans l'hypothèse A nous égalerons dans (3) e_{ij} au tenseur macroscopique des déformations, dans l'hypothèse B nous égalerons dans (4) t^{ij} au tenseur macroscopique des contraintes.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

([1]) R. Vergne, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 197.

([2]) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 225-239.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Existence de sols cryoturbés sur les plateaux jurassiques au Nord de Dijon.* Note (*) de M. **Raymond Ciry**, présentée par M. Charles Jacob.

A certaines époques du Quaternaire, la Bourgogne a connu des conditions climatiques qui ont permis la formation généralisée d'un sous-sol gelé (tjäle) et, par voie de conséquence, un beau développement des phénomènes de cryoturbation.

Entre Dijon et Châtillon, les plateaux calcaires jurassiques portent, en de nombreux points, des traces de l'action de ces phénomènes qui ont affecté indifféremment des horizons variés du Bajocien ou du Bathonien. Cette action s'est exercée au voisinage de la surface du sol, sur une épaisseur dépassant rarement 2 m. Elle a provoqué une dislocation des assises calcaires dont les fragments, généralement de taille notable (10 à 20 cm), ont été en outre plus ou moins déplacés et redressés.

Dans les diverses coupes, relevées à la faveur de carrières, la zone cryoturbée représentée par une blocaille plus ou moins bouleversée passe presque sans transition, à sa base, à la roche en place, compacte, exempte de dislocations et faisant l'objet des exploitations.

Au sommet, par contre, les horizons terminaux formant la surface du plateau peuvent être de nature différente suivant les points. Tantôt, reparaissent quelques bancs calcaires peu épais (0,50 à 1 m), encore fortement fissurés et tendant à se désagréger mais ayant conservé leur continuité et leur caractère stratifié. Tantôt, il s'agit d'un cailloutis calibré, assez grossier qui dérive d'un ancien toit calcaire du type précédent, réduit en fragments par la gélivation. Tantôt, enfin, se montre une couverture allogène formée de grèves (sables cryoclastiques) ou plus rarement de limons anciens.

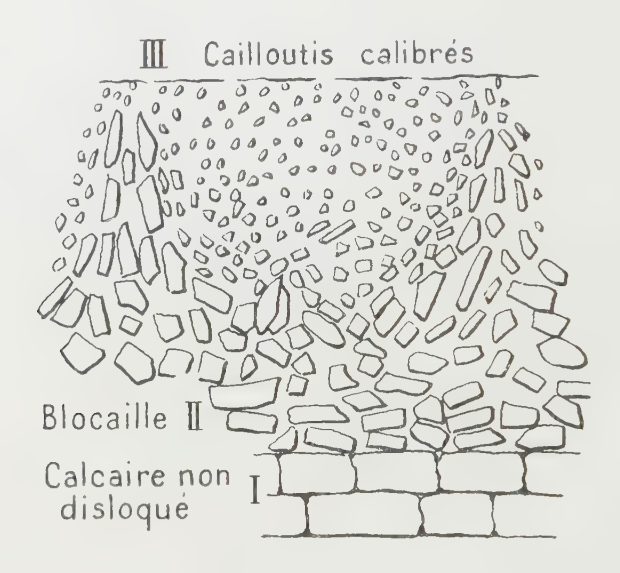
Les formes provoquées par la cryoturbation sont sensiblement différentes suivant la nature de ces horizons terminaux.

a. Lorsque la zone cryoturbée est recouverte en surface par un toit calcaire non perturbé, les dislocations qu'elle présente restent toujours d'un type assez fruste. Les éléments caillouteux s'y montrent manifestement déplacés, parfois dressés et à disposition générale confuse, mais aucun festonnement n'y apparaît sinon par places et toujours à l'état embryonnaire.

La fragmentation des assises calcaires de cette zone cryoturbée ne peut naturellement pas être la conséquence d'une gélivation superficielle. Elle résulte vraisemblablement des alternances de gel et dégel s'exerçant sur des roches imbibées d'eau par des circulations se faisant à faible profondeur au-dessous de la surface du sol, sans doute au niveau du tjäle imperméable.

Le dispositif avec toit calcaire conservé a été observé, par exemple, dans une carrière ouverte dans le Bajocien supérieur (pierre de Chanceaux), non loin de la source de la Seine.

b. Lorsque le sol cryoturbé comporte non plus un toit rigide mais une couverture meuble formée de cailloutis calibrés, le déplacement des matériaux a pu se faire plus facilement, avec plus d'ampleur, et un système de festons encore irrégulier mais parfaitement caractérisé apparaît.



Dans la réalisation de cette structure c'est la zone de blocaille qui semble représenter la partie la plus active. Ses éléments, pour la plupart dressés, constituent les branches montantes des festons qui s'élèvent avec un caractère nettement extrusif jusqu'à la surface du sol. Les cailloutis calibrés de l'horizon supérieur occupent passivement les espaces entre les branches montantes. Leur passivité toutefois n'est pas toujours totale. Aux abords des branches extrusées, leurs éléments ont tendance à épouser le mouvement général de remontée; dans leur masse même, les cailloutis calibrés peuvent aussi offrir des ébauches de festons secondaires.

Ce deuxième type de sol cryoturbé peut être observé au Sud du village Planay par exemple, dans le Bathonien.

Les deux dispositifs *a* et *b* peuvent coexister dans une même carrière, notamment dans celle de Planay déjà citée. Ils passent de l'un à l'autre, du premier au second, par fragmentation de la dalle calcaire terminale.

c. Le troisième type, à horizon supérieur formé de grèves, ne diffère du précédent *b* que par la granulométrie de ces horizons dont les éléments sont de très petit calibre et se réduisent souvent à des oolithes calcaires isolées.

Les dispositifs de cryoturbation sont, pour cette raison, tout à fait

comparables. Ils montrent cependant plus de régularité. Les branches montantes des festons apparaissent à des intervalles plus rapprochés et leur caractère extrusif est encore plus net.

L'aspect général n'est pas sans rappeler, dès lors, celui qu'offrent en coupe, les sols polygonaux ou les sols striés. Mais la comparaison ne peut être poussée plus loin, du moins si l'on s'en tient aux essais d'explications qu'ont donnés les auteurs pour la genèse de ces sols. En effet, il n'y a ici aucune relation génétique directe entre la couverture et les calcaires sous-jacents. La couverture constitue un horizon allogène, indépendant, dans lequel les éléments de la blocaille sous-jacente ont pénétré plus ou moins haut par extrusion. On peut observer ce dispositif dans diverses carrières exploitées au Sud d'Ampilly-le-Sec.

Au terme de cette brève analyse, quelques remarques sont à faire.

La cryoturbation a son siège dans la zone de blocaille et son origine réside dans un accroissement périodique du volume de cette zone sous l'effet de gels répétés d'une nappe phréatique circulant au niveau du tjäle imperméable. Le festonnage, qui n'apparaît et ne prend tout son développement que lorsque les couches superficielles sont meubles, est le résultat de l'extrusion des éléments de la blocaille à travers ces couches superficielles.

La disposition dressée des éléments des branches extrusées s'explique assez bien par les compressions latérales qu'ils ont subies lors de leur mise en place. Il n'est pas impossible, toutefois, que postérieurement à celle-ci des retouches aient eu lieu sous l'effet de poussées provoquées par le matériel remplissant les espaces compris entre les branches et soumis à l'action du gel. Les ébauches d'organisation signalées dans ce remplissage pourraient se rapporter à cette phase.

La mise en place des extrusions suppose que le matériel qu'elles ont traversé était relativement meuble et mobile. Comme le froid se propage de haut en bas, de la surface vers la profondeur, il a fallu que les couches superficielles soient pauvres en eau, c'est-à-dire, en d'autres termes, que la nappe phréatique soit réduite en épaisseur.

La dislocation et la fragmentation des assises calcaires sont le fait du gel, mais celui-ci s'est exercé dans des conditions différentes. Dans le cas des cailloutis calibrés, il s'agit d'une gélivation du type banal se produisant à l'air libre. La blocaille, à gros éléments, a pris au contraire naissance à une certaine profondeur, dans une zone imbibée d'eau par des circulations, mais il n'est pas exclu qu'elle soit le fait du gel de la nappe phréatique qui a produit la cryoturbation. Les deux phénomènes seraient alors pratiquement concomitants.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence de Conodontes dans des calcaires paléozoïques du Morvan.* Note de M. **Jean Guffroy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la succession stratigraphique proposée par Albert Michel-Lévy pour les terrains primaires du Morvan [1], figurent des roches calcaires qui ont été attribuées à l'étage frasnien. Or, à l'exception du calcaire de Diou dans lequel cet auteur et ses devanciers avaient découvert des fossiles, parmi lesquels ils citent *Rhynchonella cuboïdes* et *Spirifer Verneuili* et que, pour cette raison, ils rapportèrent au Frasnien, tous les autres affleurements de calcaires considérés de cet âge n'ont pas encore été datés paléontologiquement, car les recherches de fossiles y sont demeurées vaines. Aussi, l'attribution au Frasnien de formations qui se présentent en petits affleurements dispersés et dont le contexte géologique immédiat échappe parfois à l'observation, repose-t-elle sur des considérations d'ordre stratigraphique ou sur des analogies d'aspect, telles que structure et couleur, que Albert Michel-Lévy observa (ou, dans certains cas, crut pouvoir observer) entre elles et la roche de Diou.

On pouvait donc se demander si tous ces calcaires appartenaient effectivement au Frasnien et même si quelques-uns d'entre eux au moins n'étaient pas d'un autre âge, par exemple carbonifère, puisque des calcaires viséens existent dans des séries analogues : Cussy-en-Morvan, Huis Prunelle, environs de Tarrare. Et il était nécessaire d'appliquer à cette recherche des procédés nouveaux d'investigation, notamment ceux de la micropaléontologie. En particulier, à propos des calcaires dont l'étude en lames minces ne donnait pas de résultat, mon attention a été attirée par la technique qui consiste à extraire de la roche qui les contient (par dissolution de celle-ci dans l'acide monochloracétique) les restes organiques insolubles, tels que les Conodontes. Les résultats stratigraphiques récemment obtenus par les géologues pétroliers grâce à l'étude de ces organismes m'ont incité à vérifier si une telle méthode de datation serait utilisable pour les calcaires morvandiaux. J'ai donc appliqué la technique à des échantillons prélevés aux affleurements encore accessibles parmi ceux reconnus par Albert Michel-Lévy, et son emploi vient effectivement d'aboutir à la découverte d'une riche faune de Conodontes dans quelques-uns des affleurements étudiés.

La liste des fossiles (déterminés par Mme B. Serre, de l'Institut français du Pétrole), est la suivante :

1. Carrière de Fontête, Saône-et-Loire : *Acodina* sp., *A. zionensis* (Stauffer), *A. delata* St., *Falcodus variabilis* Sannemann, *Icriodus* sp., *I. nodosus* (Huddle), *I. cornutus* Sann., *Nothognathella brevidonta* Young-

quist, *N.* cf. *N. incurva* Branson et Mehl, *N.* aff. *N. abbreviata* Br. et M., *N ? abnornis* Br. et M., *Palmatolepis* sp. *A*, *P.* sp. *B*, *P. minuta* Br. et M., *P. tenuipunctata* Sann., *P.* cf. *P. subperlobata* Br. et M., *P. triangularis* Sann., *Palmatodella delicatula* Ulrich et Bassler, *Pelekysgnathus planus* Sann., *Polygnathus* sp. 1, *P.* sp. 2, *P. glabra* Ul. et B., *Prioniodina smithi* St., *Roundya aurita* Sann., *Scolopodus* sp., *Scutula bipennata* Sann., *S. venusta* Sann.

2. Carrière de Gilly, Saône-et-Loire (sur la rive droite de la Loire, face au village de Diou, dans un calcaire noir en petits bancs récemment mis à jour et qui paraît antérieur au calcaire gris en gros bancs décrit par Albert Michel-Lévy dans cette carrière) : *Icriodus cornutus* Sann., *Lonchodina valida* Sann., *Nothognathella* cf. *N. incurva* Br. et M., *N.* aff. *N. abbreviata* Br. et M., *Palmatolepis* sp. *A*, *P.* sp. *B*, *P. tenuipunctata* Sann., *P. minuta* Br. et M., *P. subperlobata* Br. et M., *Prioniodella* (?) *torta* Br. et M., *Tripodellus* sp.

3. Carrière de Diou, Allier : *Belodus triangularis* St., *Icriodus cornutus* Sann., *Palmatolepis minuta* Br. et M., *Prioniodina prona* (Huddle).

Quelques-unes des espèces citées ci-dessus ont été découvertes récemment dans le Dévonien supérieur de la Montagne Noire ([2]).

La plupart d'entre elles se rencontrent en Amérique du Nord, dans des couches du même âge ([3]), ([4]).

La comparaison de cet inventaire avec les espèces décrites en Allemagne, où la répartition verticale des Conodontes dévono-dinantiens est particulièrement bien connue ([5]), indique qu'à Fontête et à Gilly on a affaire à des niveaux calcaires d'âge frasnien supérieur-famennien inférieur. Par contre, à Diou, les indications chronologiques fournies par cette microfaune sont moins précises; elle permet cependant de conclure à l'âge dévonien supérieur de la formation. Il n'est d'ailleurs pas interdit de penser que les recherches que je poursuis dans cette localité permettront de découvrir, avec un nombre d'individus plus élevé, des espèces vraiment caractéristiques d'un niveau du Dévonien supérieur et qui confirmeront, le cas échéant, l'âge indiqué par la macrofaune découverte autrefois.

J'ai tenu cependant à signaler, dès à présent, ces premiers résultats, car ils illustrent déjà suffisamment l'aide que l'étude des Conodontes est susceptible d'apporter au stratigraphe et au cartographe privés des fossiles classiques, lorsqu'il s'agit pour eux de dater des calcaires, et spécialement ceux des séries dévoniennes et carbonifères.

([1]) *Thèses Sc.*, Paris, 1908.

([2]) M. Lys et B. Serre, *Revue Inst. fr. Pétrole*, 12, n°s 7-8, 1957, p. 783-809.

([3]) E. B. Branson et M. G. Mehl, *Conodont studies*, n° 3, *Univ. Missouri studies*, 8, n° 3, Colombia, 1934.

(4) E. B. Branson, M. G. Mehl et E. R. Branson, *Conodont studies*, n° 4, *Univ. Missouri studies*, 8, n° 4, Colombia, 1934.

(5) D. Sannemann, *Senck. leth.*, Bd 36, n° 1-2, Francfort-sur-le Main, 1955, p. 123-155.

(Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.)

GÉOLOGIE. — *Sur la terminaison nord-orientale du chaînon de Saint-Chinian (Hérault).* Note de M. **François Ellenberger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

De nouveaux levés confirment le caractère tangentiel de la tectonique dans le chaînon de Saint-Chinian, en particulier à son extrémité orientale. Existence d'un conglomérat rouge syntectonique, chevauché par le front ou le flanc des écailles.

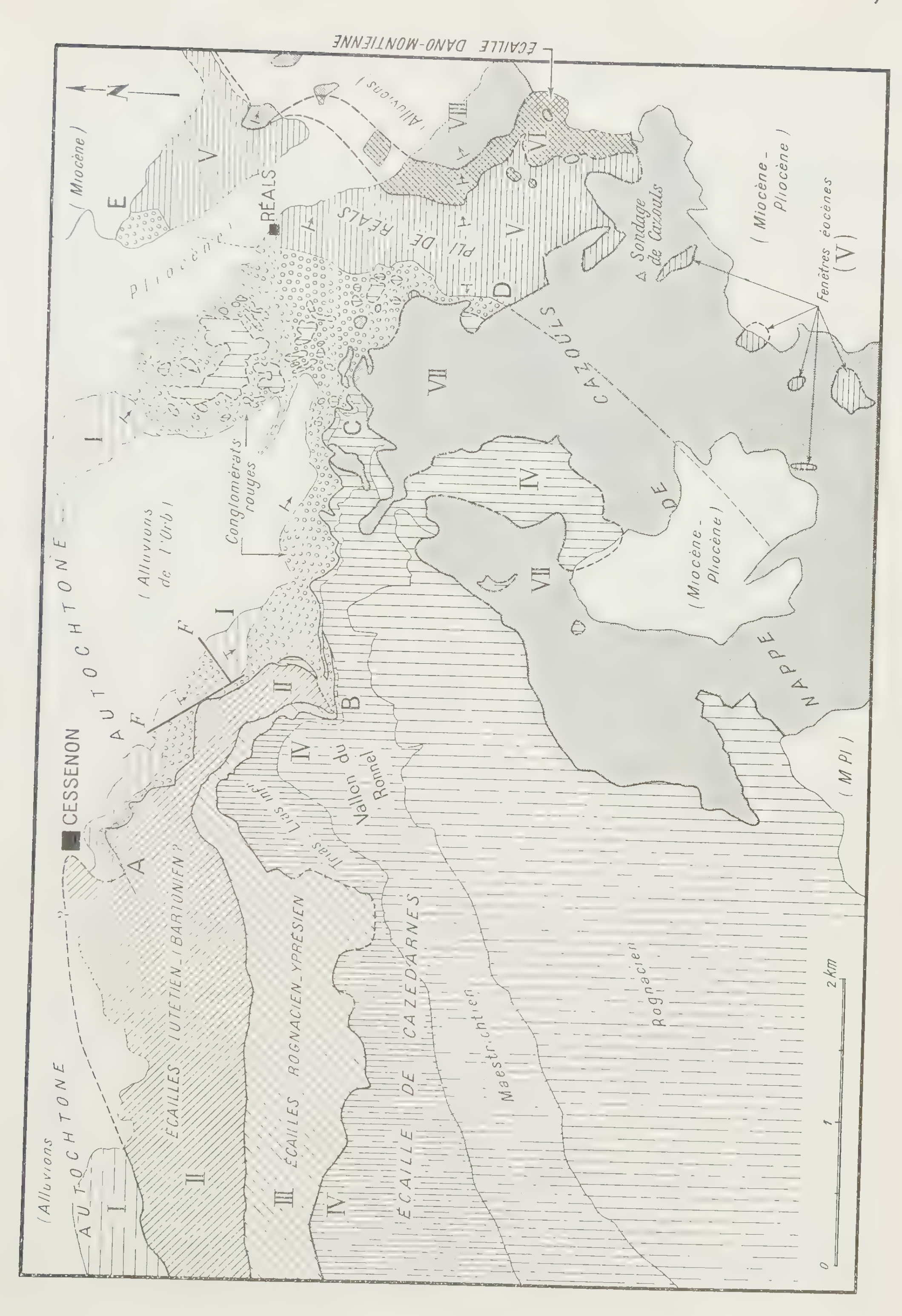
On sait quelles interprétations divergentes ont été données de la structure compliquée du chaînon de Saint-Chinian depuis la description que Ch. Depéret en a donnée en 1899 (1), et qui sert encore de base aux contours de l'actuelle feuille de Bédarieux (2e édition). Plusieurs plis anticlinaux se couchent et chevauchent localement sur la bordure nord.

Dès 1899, R. Nicklès (2) admet l'existence au Nord de Cazouls, dans la partie orientale du chaînon, d'une grande écaille subhorizontale, enracinée à l'Est dans le pli de Sévignac. L. Barrabé, en 1938 (3), admet que des mouvements tangentiels importants ont affecté tout le chaînon, en particulier à son extrémité sud-occidentale. En 1948, il confirme l'existence de l'écaille de Cazouls, fragment d'une structure tangentielle de grande envergure (4).

Cependant M. Castéras (5), parallèlement à l'équipe des géologues pétroliers de la S. N. P. L. M., reprend à son tour l'étude du chaînon. En certains points, il montre l'existence effective de chevauchements limités, tels que l'écaille de Cazedarnes au Sud de Cessenon; ailleurs, il réduit ou met en doute les chevauchements admis par R. Nicklès et par L. Barrabé, en particulier dans la région de Cazouls. Les levés détaillés de la S. N. P. L. M. (6) se sont inspirés de ce point de vue, plus « fixiste », et ont servi à implanter plusieurs sondages. Or ces derniers, et particulièrement le grand sondage de Cazouls (Thézanel), ont établi définitivement l'ampleur des mouvements tangentiels. Là, comme dans une grande partie du Languedoc méditerranéen (7), ces mouvements importants sont intervenus au Nummulitique.

Au printemps 1958, avec l'École de terrain du Laboratoire de Géologie appliquée de la Sorbonne, nous avons pu, grâce à la publication de la nouvelle base topographique de l'Institut Géographique National (stéréominutes), reprendre l'étude de surface de l'ensemble du chaînon. La structure, extrêmement compliquée, ne peut être déchiffrée qu'à l'échelle de l'extrême détail. A ce qu'il paraît, elle comporte à la fois des chevauchements de grand style et des accidents verticaux indiscutables, les uns antérieurs, les autres postérieurs aux transports tangentiels. C'est de la tectonique épidermique.

On ne parlera ici que de la *terminaison nord-orientale* du chaînon (région entre Cessenon et Murviel : *voir* schéma cartographique). Au Sud de Cessenon on observe *trois contacts anormaux tangentiels importants.* Tous


ÉCAILLE DANO-MONTIENNE
N
(Miocène)
E
V
RÉALS
PLI DE RÉALS
Pliocène
(Alluvions)
VII
VI
D
Sondage de Cazouls
(Miocène-Pliocène)
Fenêtres éocènes
(V)
I
Conglomérats rouges
C
VII
CAZOULS
(Alluvions de l'Orb)
AUTOCHTONE
F
F'
IV
DE
VII
(Miocène-Pliocène)
NAPPE
CESSENON
II
B
IV
Vallon du Ronnel
Lias inf.
Trias
(M Pl)
A
ÉCAILLES LUTÉTIEN-BARTONIEN ?
ÉCAILLES ROGNACIEN-YPRÉSIEN
ÉCAILLE DE CAZEDARNES
Maestrichtien
Rognacien
(Alluvions
AUTOCHTONE
I
II
III
IV
0
1
2 km

trois cisaillent à leur base des replis, écaillés ou non. Le plus élevé délimite la base de l'écaille mésozoïque de Cazedarnes (IV) déjà bien étudiée par M. Castéras. Les trois contacts confluent dans le thalweg du Ronnel.

Le contact anormal inférieur A-B relayé vers l'Est par le contact unique B-C a une signification capitale : c'est le contact anormal frontal de l'allochtone [écailles de Saint-Chinian : (II) à (IV)] sur l'autochtone (I). Or, le chevauchement se fait sur une très curieuse *formation rouge* dont la signification a jusqu'ici été méconnue. Il s'agit d'une argilite rouge vif à bancs de cailloux surtout calcaires (Rognacien largement prépondérant; quelques éléments de calcaire à Alvéolines, de grès calcaire de type Réals, de dolomie liasique, etc.). Généralement peu roulés, les cailloux conservent parfois une morphologie de dissolution subaérienne caractéristique (lapiaz en miniature).

Cette formation à cailloux paraît être d'âge éocène supérieur : elle repose, en effet, en concordance sur les calcaires blancs sub-crayeux à *Bulimus cathalai* de Causses-et-Veyran. Peu puissante à Cessenon, elle plonge vers le Sud-Est et acquiert une grande puissance, en même temps que la taille maximum des blocs augmente considérablement : sur les deux rives du défilé de l'Orb en amont de Réals, on observe toutes les transitions entre les cailloux et galets, les blocs, enfin de véritables écailles de grès de Réals ou de calcaire rognacien. Ces dernières proviennent en partie de la dislocation de la corniche rognacienne inférieure formant la base de l'écaille de Cazedarnes (entre B et C). A l'échelle locale, il y a de même toutes les transitions entre les bancs de cailloux remaniés, les brèches de concassage mécanique et les blocs en voie de fissuration.

Interprétation. — La formation rouge de Cessenon-Réals n'est autre chose qu'un conglomérat de piedmont formé durant la mise en place des écailles de Saint-Chinian; non pas au *front*, mais au *flanc* de celles-ci. C'est un intéressant exemple de conglomérat syntectonique, finalement chevauché par le contact collectif de cisaillement basal de tout le paquet des écailles de Saint-Chinian.

Or vers l'Est, le conglomérat est en situation stratigraphique normale, « néo-autochtone », sur la charnière du grand pli couché de Réals (V), sous lequel le sondage de Cazouls, on le sait, a recoupé d'autres écailles. Le cailloutis repose *in situ* contre, et sur, les têtes de couches irrégulièrement érodées des calcaires et grès de Réals : il est ici, au moins localement, post-tectonique (contact D-E).

Quant à la nappe (ou écaille) de Cazouls-Sévignac (VII-VIII), dont l'allochtonie ne peut plus être mise en doute, elle chevauche indifféremment le tout; elle est une unité tangentielle plus interne : ici aussi nous donnons entièrement raison à M. L. Barrabé.

(1) C. Depéret, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 27, 1899, p. 686-709.
(2) R. Nicklès, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 27, 1899, p. 715-720.
(3) L. Barrabé, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 8, 1938, p. 493-503.
(4) L. Barrabé, *Légende de la Feuille Narbonne* (2e éd.), *Carte géol. de France au 80 000e*. 1948.
(5) M. Castéras, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 80, 1946, p. 119-144.
(6) *Voir* rapport du 31 décembre 1945 par L. Duplan. Une minute plus précise levée ultérieurement n'a pu être retrouvée.
(7) *Voir* Gottis, *Thèse*, Montpellier, 1958 (ronéotypée).

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.*)

RADIOGÉOLOGIE. — *Sur la teneur en radon des eaux froides de certaines régions de France.* Note (*) de MM. **Marcel Roubault, René Coppens** et **Georges Jurain** présentée par M. Francis Perrin.

Mesure de la teneur en radon de 344 eaux froides de diverses régions de France par utilisation d'une camionnette-laboratoire. Poucentage très élevé des eaux dépassant la dose de tolérance généralement admise.

Au cours de ces derniers mois, le Centre de Recherches radiogéologiques de l'Université de Nancy, s'est attaché à résoudre le problème de la mesure des teneurs en radon des eaux naturelles.

La méthode utilisée est fondée sur la numération des rayons α émis par le radon et ses produits de filiation en utilisant la scintillation du sulfure de zinc activé à l'argent. Ce sulfure de zinc recouvre l'intérieur d'un ballon dont le fond, formant fenêtre, est couplé optiquement avec un détecteur à scintillation (photomultiplicateur et préamplificateur) associé à un circuit de comptage classique (échelle de 1 000) (1).

La mise au point et les premiers essais ont été effectués au laboratoire mais, en raison de la vie courte du radon, une mesure sur le terrain a été envisagée. Une camionnette (1 200 kg Citroën) a été équipée en laboratoire de mesure et utilisée avec succès dans diverses régions de France pendant l'été 1958. Les prélèvements ont été faits systématiquement sur tous les points d'eau rencontrés au hasard de la prospection et sur ceux indiqués par les habitants de toutes les fermes isolées et de tous les villages des régions étudiées. 344 analyses ont été ainsi effectuées. Elles portent toutes sur des eaux froides de consommation courante.

L'examen des nombres obtenus ainsi que la répartition dans l'espace des valeurs mesurées conduit aux constatations suivantes :

1° un nombre élevé des sources présente des fortes teneurs en radon;

2° les sources à fortes teneurs sont fréquemment disposées suivant certains alignements.

L'interprétation géologique et géophysique des alignements ne pourra être donnée qu'après de nouvelles études sur la nature précise des roches et l'existence éventuelle de fractures ou autres accidents tectoniques; par contre, et nous plaçant au point de vue médical, il nous a paru intéressant de comparer dès maintenant les résultats aux doses de tolérance généralement acceptées. Celles-ci semblent éventuellement fixées ainsi qu'il suit (²) :

Concentration de radon en 10^{-10} C/l :

Dose continue	40
» accidentelle annuelle	400
» présentant un risque génétique	4

Les résultats obtenus sont les suivants :

Région I. — Région située à quelques kilomètres au sud d'une zone fortement uranifère mais ne comportant elle-même aucun gisement reconnu.

Sur 122 sources ou puits dont les eaux ont été prélevées et analysées, on compte, en appelant d la dose de tolérance dite continue ($40 . 10^{-10}$ C/l).

Teneur en radon.	Nombre d'analyses.	Pourcentage (%).
$\leqq d$	41	33
$> d$	81	67
$> 2d$	61	50
$> 5d$	39	32
$> 10d$	22	18

Dans cette région, les 2/3 des sources et puits servant à l'alimentation humaine et animale ont des teneurs en radon dépassant la dose de tolérance et 1 source sur 6 a une teneur dépassant 10 fois cette dose. L'une d'elles atteint 30 fois la dose de tolérance.

Région II. — Région éloignée de tout gisement uranifère.

Sur 77 sources ou puits, on compte :

Teneur en radon.	Nombre d'analyses.	Pourcentage (%).
$\leqq d$	18	24
$> d$	59	76
$> 2d$	44	57
$> 5d$	27	35
$> 10d$	7	9

Dans cette région les 3/4 des sources servant à l'alimentation humaine ou animale ont des teneurs en radon dépassant la dose de tolérance et 1 source sur 10 a une teneur dépassant 10 fois cette dose.

Région III. — Région montagneuse ne présentant pas de concentration uranifère exploitable.

Sur 66 sources on compte :

Teneur en radon.	Nombre d'analyses.	Pourcentage (%).
$\leq d$	47	70
$> d$	19	30
$> 5d$	9	13
$> 2d$	4	7

Dans cette région environ 1/3 des sources ont des teneurs en radon dépassant la dose de tolérance mais aucune n'atteint 10 fois cette dose. Il est à noter que cette région est essentiellement montagneuse. Les sources ruisselant rapidement perdent une grande partie de leur radon.

En conclusion et indépendamment de l'interprétation qui pourra être donnée ultérieurement sur le résultat de ces mesures considérées du point de vue géologique et géochimique, le problème se pose dès maintenant de savoir le sens qu'on doit attacher pratiquement à l'expression « dose de tolérance ». On ne doit en effet pas oublier que les eaux correspondantes ont été, de tout temps, consommées par les populations de ces régions.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) L'exposé des conditions opératoires fera l'objet d'une publication ultérieure de G. Jurain.

(2) J. Combrisson, *Recueil de données numériques et de définitions*, t. II, *Protection et dosimétrie*, Rapport C. E. A. n° 455, C. E. N. de Saclay, France.

(*Centre de Recherches Radiogéologiques, Nancy.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur une technique nouvelle de détermination directe du rH et sa signification sédimentologique.* Note (*) de M. **André Rivière**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le rH peut être déterminé par mesure directe de la différence de potentiel existant entre l'électrode de platine polie et l'électrode de verre utilisée pour le pH. Le rH prend toute sa signification du fait qu'il présente des valeurs voisines de 0 dans un milieu strictement anaérobie sous la pression atmosphérique.

Le potentiel de l'électrode de platine poli et celui de l'électrode d'hydrogène de pH, par rapport aux liquides dans lequel elles sont plongées peuvent être exprimés par les formules

$$E'_1 = \frac{RT}{2F} L \frac{p'}{p^2}, \qquad E'_2 = \frac{RT}{2F} L \frac{P}{p^2},$$

p' représentant la pression de diffusion théorique de l'hydrogène moléculaire dans le liquide à son état normal; P, la pression de diffusion de l'hydrogène moléculaire dans le cas du liquide saturé d'hydrogène (électrode de pH), c'est-à-dire 1 atm; p, la pression osmotique des ions H.

Immergeons ces deux électrodes dans deux fractions du même liquide, placées dans deux vases isolés de l'atmosphère, reliés par un pont de conductibilité (KCl + agar-agar) permettant l'égalisation des potentiels des liquides, mais s'opposant à la diffusion de l'hydrogène de l'électrode de pH. Nous constituons ainsi une pile dont la f. é. m. sera (la pression restant égale à la pression atmosphérique) :

$$E_1 = E'_1 - E' = -\frac{RT}{2F}\left(L\frac{p'}{p^2} - L\frac{P}{p^2}\right) = -\frac{RT}{2F}L\frac{p'}{P}$$

et comme P est égal à 1, il vient :

$$E_1 = -\frac{RT}{2F}Lp' = \frac{RT}{2F}L\frac{1}{p'}$$

et, par suite,

$$L\frac{1}{p'} = E_1\frac{2F}{RT}, \qquad \text{d'où} \qquad rH = \log\frac{1}{p'} = \frac{2E_1F}{2,302\,RT}.$$

Le rH est donc proportionnel à la différence de potentiel existant dans ces conditions entre l'électrode de platine poli et l'électrode d'hydrogène. Il s'annule évidemment pour $p' = 1$, ce qui entraîne $E_1 = 0$. Il en résulte que, si la pression de diffusion de l'hydrogène moléculaire dans le milieu entourant l'électrode de platine poli est égale à l'unité, ce qu'on peut obtenir par barbotage d'hydrogène sous la pression atmosphérique, cette électrode a le même potentiel que l'électrode d'hydrogène et peut remplacer celle-ci (au moins théoriquement).

Le rH apparaît alors comme proportionnel à la différence de potentiel existant entre deux électrodes de platine poli plongées, l'une dans le milieu étudié, l'autre dans le même milieu *réduit* par barbotage d'hydrogène sous la pression atmosphérique (l'hydrogène apparaît, dans ces conditions, comme un puissant réducteur). Une expérience que je fis en 1942, au Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure, souligne toute la portée de ce fait : je pus, en effet, constater qu'*à l'obscurité, en milieu totalement confiné, sous la pression atmosphérique*, la fermentation anaérobie d'un milieu riche en matières végétales et en bactéries pouvait amener le rH précisément au voisinage de 0 (avec un pH voisin de 4). Le liquide restait *incolore*, mais était devenu *violemment réducteur*, absorbant très vite l'oxygène de l'air en noircissant et donnant un précipité humique abondant. Il était donc riche en préhumates réducteurs analogues à ceux qui ont été signalés par différents auteurs ([1]), ([2]).

Compte tenu de ce que le rH d'eaux pauvres en matières organiques oxygénées et aérées est généralement voisin de 30 à 31, les faits qui viennent d'être décrits montrent, qu'entre 0 et 32, les différentes valeurs du rH sont les grandeurs qui caractérisent le mieux et de la manière la

plus directement parlante à l'esprit, les conditions d'oxydoréduction des milieux naturels.

Les calculs exposés plus haut montrent qu'on pourrait obtenir directement le rH par mesure de la différence de potentiel existant, *dans les conditions précisées*, entre l'électrode de platine poli et l'électrode d'hydrogène de pH. J'ai pensé qu'il y aurait intérêt à remplacer celle-ci par l'électrode de verre d'usage courant et dont le potentiel varie linéairement en fonction de celui de l'électrode de pH. On évite ainsi toutes les complications et les dangers d'erreur par diffusion que comporterait l'utilisation de l'électrode d'hydrogène. A ma demande, M. l'Ingénieur René Ponselle a réalisé différents appareils fonctionnant sur ce principe et qui donnent, par lecture directe, le pH et le rH, toutes corrections faites automatiquement.

La définition même du rH met en évidence la possibilité de valeurs négatives pour des pressions de diffusion de l'hydrogène moléculaire supérieures à la pression atmosphérique.

L'expérience de 1942, donnant précisément un rH égal à 0 pour un milieu strictement anaérobie sous la pression atmosphérique, permet de supposer que des valeurs négatives, correspondant à des actions réductrices encore plus intenses, peuvent se rencontrer, soit à grande profondeur, soit dans les sédiments qui, par suite d'une rapide subsidence, ont été rapidement enfouis sous de très grandes épaisseurs de dépôts, sous la condition d'ailleurs que les milieux soient demeurés strictement anaérobies. La profondeur des milieux de sédimentation et la rapidité de la subsidence semblent donc être des facteurs très importants du mode d'évolution des sédiments organiques, conditionnant en particulier la nature des produits ultimes de ces actions. Il nous paraît intéressant de signaler que, dès 1943, Fred Vlès et Madeleine Jex avaient déjà montré ([3]) que le rH pouvait être obtenu directement par la mesure de la différence de potentiel existant entre l'électrode de platine poli et l'électrode d'antimoine. Le rapide abandon de celle-ci a probablement détourné l'attention d'une découverte dont l'interprétation complète aurait pu mener aux résultats que nous avons dégagés, depuis longtemps déjà, des formules théoriques, mais qu'il nous a apparu inopportun de publier avant que les méthodes qui en dérivent ne soient devenues applicables dans le travail de routine courante.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

([1]) Th. Schauer, *Sprechsaal*, 5, 1938.

([2]) St. Hénin et R. Decrémieux, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 250.

([3]) F. Vlès et M. Jex, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 601.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Éricacées. Développement de l'embryon chez le* Gaultheria Shallon *Pursh*. Note (*) de Mme **Marie Veillet-Bartoszewska**, présentée par M. René Souèges.

L'embryon du *Gaultheria Shallon*, Éricacée de la tribu des Andromédées, se développe suivant le même type que ceux du *Rhododendron ferrugineum*, du *Vaccinium Myrtillus* et du *Pyrola rotundifolia*. La famille des Éricacées, qui comprend des tribus si différentes, semble donc présenter une grande homogénéité au point de vue embryogénique.

La délimitation des espèces appartenant à la famille des Éricacées et leur mode de groupement en sous-familles ou en tribus diffèrent suivant les auteurs. Les recherches embryogéniques, mettant en évidence les affinités profondes entre les espèces, doivent nous apporter des renseignements précis sur la valeur de ces différentes classifications. Nous prendrons comme base d'étude la classification de Bentham et Hooker ([1]) modifiée (Peltrisot) ([2]). Le type embryonomique a déjà été déterminé avec précision pour des espèces appartenant à trois tribus différentes : le *Pyrola rotundifolia* L. (Pyrolées) ([3]), le *Rhododendron ferrugineum* L. (Rhododendrées) ([4]) et le *Vaccinium Myrtillus* L. (Vacciniées) ([5]). Ces trois espèces se rattachent au même type embryonomique, celui du *Samolus Valerandi* L. ([6]). Nous étudions ici le *Gaultheria Shallon* Pursh. qui appartient à la tribu des Andromédées. Nos échantillons proviennent du Jardin alpin du Muséum national d'Histoire naturelle de Paris.

Le zygote est divisé par des cloisons transversales en deux, puis en quatre cellules qui forment une tétrade *première* linéaire en C_2 (*fig.* 2). La cellule basale, *cb*, du proembryon bicellulaire (*fig.* 1) engendre un certain nombre d'éléments superposés qui constituent la partie inférieure du suspenseur et qui n'entrent nullement dans la construction de l'embryon proprement dit, tandis que la cellule apicale, *ca*, donne naissance à une tétrade *seconde* en A_2 (*fig.* 3 et 4). La cellule inférieure, *ci*, de cette tétrade seconde se divise en deux éléments, *n* et *n'*; l'inférieur, *n'*, forme la partie supérieure du suspenseur; l'élément supérieur, *n*, donne naissance à la partie médiane de la coiffe (*fig.* 19).

La cellule intermédiaire, *m*, de la tétrade seconde se divise en deux puis en quatre cellules juxtaposées (*fig.* 5 à 8). Ensuite, des cloisons périclines (*fig.* 9, 10 et 11) délimitent, vers l'extérieur, le dermatogène et, vers l'intérieur, quatre éléments circumaxiaux qui donnent naissance aux initiales de la stèle et de l'écorce de la racine, par l'un ou l'autre des processus assez généralement suivis que nous avons déjà observés chez le *Rhododendron ferrugineum* ([4]) (*fig.* 12, 13 et 17 ou *fig.* 15, 16 et 18).

Les deux cellules juxtaposées de l'étage supérieur, *cc*, de la tétrade seconde (*fig.* 3 et 4) se divisent en quatre quadrants circumaxiaux (*fig.* 5), puis en deux étages d'octants, *l* et *l'* (*fig.* 8) dont la formation à partir des quadrants est nettement démontrée par les figures 6 et 7. Les octants supérieurs, *l*, forment la partie cotylée *sensu lato* (*fig.* 8 à 19); des cloisons périclines séparent d'emblée le dermatogène (*fig.* 9 et 10), comme chez le *Rhododendron* et chez le *Vaccinium*. Les octants inférieurs, *l'*, donnent naissance à la région hypocotylée

où, comme chez le *Rhododendron* et chez le *Vaccinium*, les trois histogènes se séparent souvent de façon très précoce, lorsque l'étage n'a encore qu'une seule couche de cellules (*fig.* 12, 13, 15 et 16).

Cette étude montre que le *Gaultheria Shallon* fait partie de la deuxième période de la classification embryogénique, puisque la cellule basale, *cb*, du proembryon bicellulaire forme uniquement la partie inférieure du suspenseur et ne participe pas à l'édification de l'embryon proprement dit.

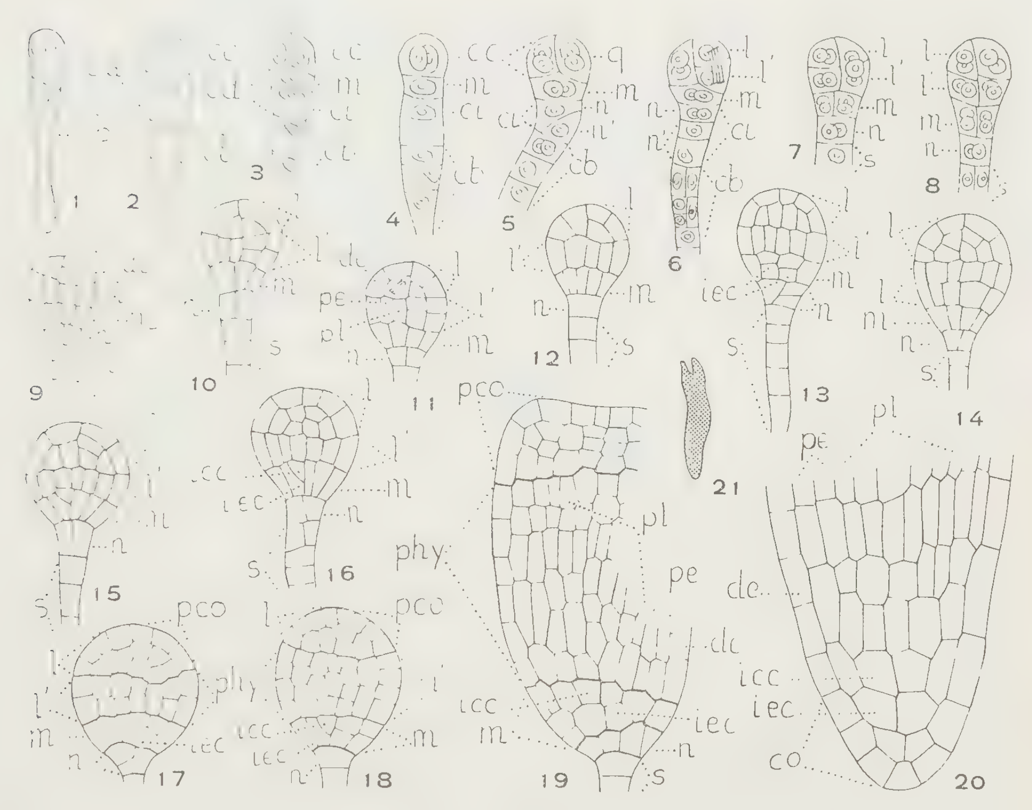


Fig. 1 à 21. — *Gaultheria Shallon* Pursh. — Les principaux termes du developpement de l'embryon. *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule-fille supérieure de *ca*; *cd*, cellule-fille inférieure de *ca*; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs; *l'*, octants inférieurs; *m*, cellule-fille supérieure de *cd*; *ci*, cellule-fille inférieure de *cd*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *pco*, partie cotylée; *phy*, partie hypocotylée; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *icc* et *iec*, initiales de la stèle et de l'écorce au sommet radiculaire; *s*, suspenseur. G × 290; 29, pour la figure 21.

Dans cette deuxième période, il se rattache au mégarchétype III, d'après les destinées de *cd*, fille inférieure de *ca* : $cd = 1/2\ phy + iec + icc + co + s$ (en partie). Il se range ainsi dans la famille embryogénique dont le *Samolus Valerandi* est l'archétype [6].

Ce mode de développement est identique à celui que nous avons décrit chez le *Rhododendron ferrugineum* [4] et chez le *Vaccinium Myrtillus* [5]; c'est celui que R. Souèges avait déjà observé chez le *Pyrola rotundifolia* [3].

Ces observations demandent à être complétées par l'étude d'autres espèces d'Éricacées, et plus particulièrement par l'étude de représentants des autres tribus de cette famille. Il apparaît néanmoins déjà que, dans l'état actuel de nos connaissances, la famille très importante des Éricacées, qui comprend des tribus fort diverses, présenterait, au point de vue embryogénique, une homogénéité qu'on n'observe que rarement dans certaines grandes familles.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) G. Bentham et J. D. Hooker, *Genera plantarum*, Reeve and Co, Londres, 1862-1883.

(2) C. N. Peltrisot, *Développement et structure de la graine chez les Éricacées*, *Thèse Doct. ès sc.*, Paris, 1904; *J. bot.*, **18**, 1904, p. 309-367 et 386-402.

(3) R. Souèges, *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 635.

(4) M. Veillet-Bartoszewska, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1952.

(5) M. Veillet-Bartoszewska, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 824.

(6) R. Souèges, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 145.

(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Prolongation de la viabilité du pollen chez* Elæis guineensis *Jacq.* Note de M. **Pierre Henry**, présentée par M. Raoul Combes.

L'action de divers facteurs sur la durée de vie du pollen d'*Elæis* a été étudiée. Les basses températures (de 0° à — 5° C), combinées à un vide relatif (5 cm de mercure) permettent de garder viable pendant plus de 6 mois, le pollen de ce Palmier des régions équatoriales.

Le Palmier à huile (*Elæis guineensis* Jacq.) possède un pollen tétraédrique sur lequel Chadefaud a déjà attiré l'attention (1).

Une seule inflorescence mâle de ce Palmier peut fournir un pollen très propre en quantité appréciable : jusqu'à 30 g, ce qui représente quelques milliards de grains, tous de même âge; ce matériel se prête donc particulièrement à des recherches biologiques variées. Si l'on ajoute que la multiplication de la plante se fait exclusivement par voie sexuée, l'intérêt théorique de ces recherches se double d'un aspect pratique non négligeable.

Parmi les questions les plus pressantes, se pose celle de la conservation de sa viabilité et de son pouvoir fécondant. En effet, les individus les plus intéressants pour l'amélioration de l'espèce ne donnent que très rarement des inflorescences mâles, dont il importe de réserver le pollen à des croisements judicieux.

Les techniques employées jusqu'ici, utilisant la dessiccation sur $CaCl_2$ ou H_2SO_4 permettaient de stocker un pollen actif durant quelques semaines, en moyenne pendant un mois.

Nous avons étudié, outre la dessiccation, l'action de la température, de la lumière et du vide, ces facteurs étant pris isolément ou combinés

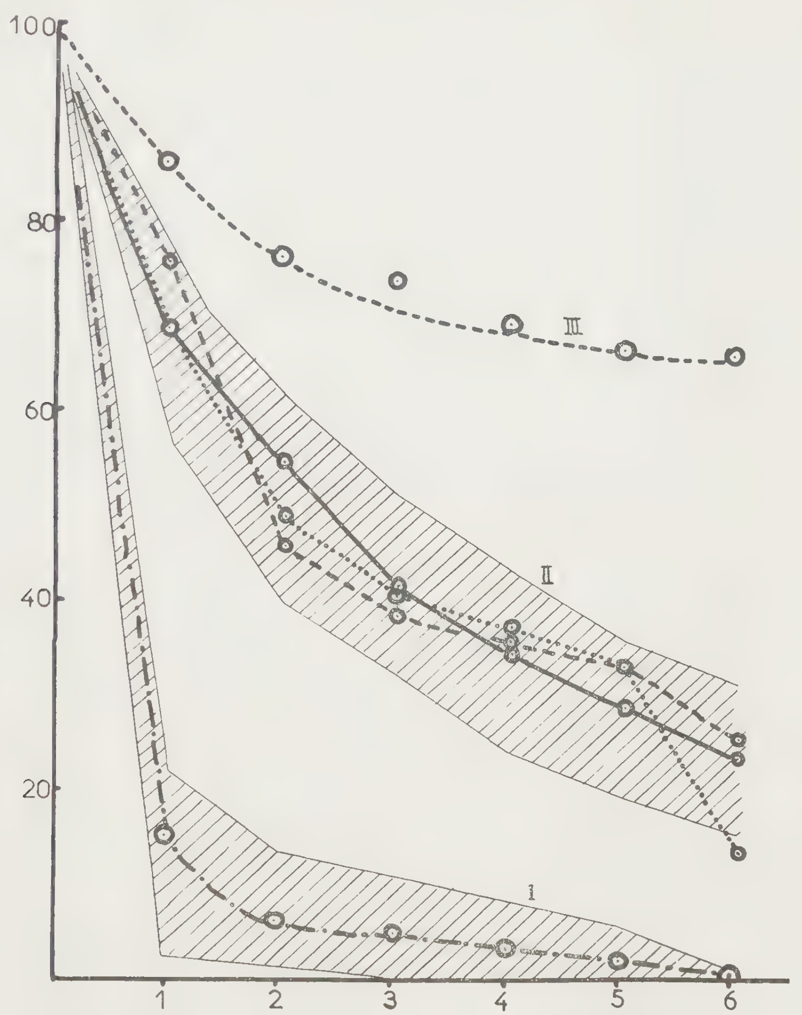


Fig. 1. — Survie de pollens d'*Elæis* soumis, pendant 6 mois, à des conditions de milieu différentes.
En abscisse : nombre de mois; en ordonnée : pourcentage de survie.

Groupe I : $t^o = 25^o$; lumière ou obscurité; vide ou dessiccation.

Groupe II :

..... $t^o = 25^o$; obscurité; dessiccation + vide.

—— $t^o = 5^o$: obscurité; dessiccation ou vide; ou dessiccation + vide.

- - - - $t^o = -3^o$; à l'air.

Groupe III : $t^o = -3^o$; vide en ampoules scellées.

Les surfaces hachurées représentent l'aire comprise entre les courbes extrêmes de chaque groupe.

entre eux. La présente Note donne les premiers résultats de ces expériences. Chacune de celles-ci a été poursuivie avec du pollen recueilli sur 30 arbres différents. Le pollen fourni par chaque arbre était réparti en lots unitaires de 2 g, et la viabilité de chaque lot était éprouvée, tous les

mois, par un essai de germination sur milieu gélosé sucré (11 % de saccharose). Ces lots ont été soumis, pendant six mois, à des conditions de milieu différentes : les courbes représentées par la figure 1 indiquent les pourcentages de survie en fonction du temps, pour chaque type de traitement.

Il n'est pas possible d'entrer ici dans tous les détails des divers traitements mis en comparaison, mais l'examen des résultats obtenus a permis de distinguer trois groupes (I, II, III) nettement séparés (*fig.* 1).

La comparaison de ces courbes révèle immédiatement que les basses températures, le vide et la dessiccation exercent une action très favorable sur la conservation du pollen. On remarque, en particulier, que la courbe moyenne (—·—·—) du groupe I, caractérisé par une température de 25°, soit dans l'air humide, soit dans l'air sec, soit sous vide mais sans dessiccation, exprime la disparition de la viabilité en un temps très court (de un à deux mois), conformément à nos connaissances antérieures. Par contre, les effets additionnés du vide et de la dessiccation, ou des basses températures et de la dessiccation, ou du vide, entraînent des survies très remarquables.

Il est assez surprenant que des facteurs aussi différents que le vide ou le froid puissent produire des effets analogues; il faut se garder toutefois de tirer de cette simple constatation des conclusions trop hâtives; des expériences plus récentes nous ont révélé, en effet, que des facteurs mineurs (humidité ambiante, lumière) peuvent ajouter leurs effets et modifier quelque peu l'allure générale d'une courbe.

Le problème du stockage pratique du pollen d'*Elæis*, en vue de la sélection, paraît résolu. La température constitue le facteur primordial; l'action d'un vide ménagé (5 cm de Hg) se montre, d'autre part, bénéfique.

(1) M. Chadefaud, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 101, 1954, p. 366-368.

(2) C. Purvis, *J. West Afr. Inst. for Oil Palm Research*, 1, 1955, p. 60-67.

(3) A. F. M. Broekmans, *J. West Afr. Inst. for Oil Palm Research*, 2, 1957, p. 133-141.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'influence de la lumière sur la vitesse de formation des différents pigments d'*Oscillatoria subbrevis *Schmidle* (*Cyanophycées*). Note de M. **Jacques Garnier**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude de la synthèse des différents pigments d'*Oscillatoria subbrevis* Schmidle, à la lumière, en présence de $^{14}CO_3HNa$, montre que la chlorophylle *a* est toujours moins rapidement formée que les caroténoïdes et les phycocyanines. Pour celles-ci, la vitesse de la synthèse des groupes tétrapyrroliques doit être différente de celle de leur fraction protéique.

Les algues provenant d'une même culture d'*Oscillatoria subbrevis* Schmidle sont réparties en lots identiques de 4 ml d'algues en suspension

dans 295 ml de milieu de culture. Le spectre d'absorption de la culture est déterminé ([1]), de même que la masse de substance sèche correspondant à chaque lot.

Les lots sont constamment agités et maintenus à la température de 35° C. Chacun d'eux est préilluminé pendant 1 h 15 mn; de cette manière la phase stationnaire de photosynthèse est atteinte. A chaque suspension sont alors ajoutés 5 ml de milieu de culture renfermant 8,48 mg de $^{14}CO_3HNa$, d'une activité de 775 μC. Les suspensions sont ensuite exposées à la lumière pendant 1 h, les éclairements étant de 5 000 ou 50 000 lx suivant les lots. Immédiatement après, les algues sont séparées du milieu de culture et fixées dans un mélange acétone-carboglace ($t \neq -70°$ C). Pour chaque éclairement, un lot est utilisé à la recherche des pigments liposolubles, un autre à celle des phycocyanines (afin de permettre la dissolution ultérieure de ces dernières, l'acétone utilisée pour la fixation est, dans ce cas, additionnée de 20 % d'eau).

Les différents pigments liposolubles sont extraits par l'acétone et séparés par chromatographie sur colonnes de cellulose suivant une méthode mise au point par M. Lefrançois ([2]); ils sont identifiés par leurs spectres d'absorption. Sont séparés ainsi la chlorophylle *a*, la phéophytine *a* et les caroténoïdes suivants, déjà signalés chez d'autres Cyanophycées ([3]) : β-carotène, échinénone, myxoxanthophylle et zéaxanthine. Les quantités de chlorophylle *a* sont calculées selon G. Mackinney ([4]), celles de phéophytine *a* et des différents caroténoïdes selon K. Paech et M. V. Tracey ([5]). Le coefficient utilisé pour les trois xanthophylles est celui du β-carotène ([3]).

Les phycocyanines sont extraites par l'eau après congélation et broyage des algues. Elles sont purifiées par précipitations à l'aide de $SO_4(NH_4)_2$ et dosées par mesure de la densité optique de leur solution selon T. Svedberg et T. Katsurai ([6]). Les extractions n'étant pas totales, les quantités de phycocyanines présentes dans les algues sont évaluées approximativement de la manière suivante : l'absorption propre des phycocyanines (D_p) est calculée à partir de la densité optique des algues intactes, à 625 mμ ([1]); le coefficient d'absorption des phycocyanines ([6]) est ensuite appliqué à la valeur obtenue.

La radioactivité retrouvée dans les différents pigments et l'activité spécifique de chacun d'eux sont déterminées.

Ces différentes valeurs sont réunies dans le tableau ci-après.

Les caroténoïdes ne constituent que le tiers de la masse des pigments solubles dans l'acétone; ils présentent par contre, aux deux éclairements, une activité beaucoup plus élevée que celle des autres pigments. Le β-carotène, qui représente 75 % des caroténoïdes présents, a une activité spécifique six fois (5 000 lx) et treize fois (50 000 lx) plus grande que celle de la chlorophylle *a*. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus

par E. Roux et C. Husson avec des feuilles de *Physalis* ([7]). Les rapports des activités spécifiques à 50 000 et 5 000 lx, de 4,4 pour le β-carotène et de 4,5 pour l'échinénone, indiquent aussi que la formation de ces pigments est plus rapide lorsque l'intensité lumineuse est élevée.

Quantités (en mg) *et radioactivités des pigments de* 1 g *d'algues sèches.*

	Éclairements (lx).	Quantités (mg).	A. t.	A. (%).	A. sp.	$Q\frac{50\,000}{5\,000}$.
Phycocyanines	50 000	34,2	167,6	1,12	4,9	2,7
	5 000	34,2	61,6	1,55	1,8	
Chlorophylle *a*	50 000	4,3	12	0,06	2,8	1,5
	5 000	5,9	7,7	0,15	1,3	
Phéophytine *a*	50 000	2,2	7,5	0,04	3,4	3,7
	5 000	2,9	2	0,04	0,7	
Chlorophylle *a* + phéophytine *a*	50 000	6,5	19,5	0,10	3,1	2
	5 000	8,8	9,7	0,19	1	
β-carotène	50 000	2,7	99,1	0,52	36,7	3,6
	5 000	3,3	27,7	0,52	8,4	
Échinénone	50 000	0,35	15,8	0,08	45	3,4
	5 000	0,47	4,7	0,09	10	
Myxoxantophylle	50 000	0,32	42,6	0,23	133	1,3
	5 000	0,42	32,4	0,61	77,2	
Zéaxanthine	50 000	0,21	4,4	0,02	19,7	–
	5 000	0,18	– (*)	–	–	
Total des caroténoïdes	50 000	3,6	161,9	0,85	58,6	2,5
	5 000	4,4	64,8	1,22	31,9	

(*) Pour cet éclairement, la zéaxanthine ne présente que des traces de radioactivité.

A. t., activités totales, milliers d'impulsions par minute; A. (%), pourcentage de l'activité de chaque pigment par rapport à l'activité totale trouvée dans les algues; A. sp., activités spécifiques, milliers d'impulsions par minute, par milligramme de pigment; $Q\frac{50\,000}{5\,000}$, rapports des A. t. de chaque pigment à 50 000 et 5 000 lx.

Les activités relativement faibles présentées par la chlorophylle *a* et la phéophytine *a*, aux deux éclairements, montrent que ces pigments sont rénovés plus lentement que les caroténoïdes. Lorsque l'intensité lumineuse est faible (5 000 lx), l'activité spécifique de la phéophytine *a* est inférieure à celle de la chlorophylle *a*; elle lui devient par contre supérieure lorsque l'éclairement est intense (50 000 lx). Il en résulte que, si une partie de la phéophytine *a* peut provenir de la dégradation de la chlorophylle *a* au cours des séparations, une autre partie serait peut-être formée *in vivo* ou bien dériverait de la chlorophylle *a* néosynthétisée, plus fragile que celle qui est engagée dans les complexes lipoprotéiques des granas.

Les activités totales des phycocyanines aux deux intensités lumineuses, ainsi que leur rapport, diffèrent nettement de celles de la chlorophylle *a*. Il semble donc que l'intégration du radiocarbone dans les groupements

tétrapyrroliques d'une part, et dans la partie protéique des phycocyanines d'autre part, se fasse de manières différentes.

Lorsque les algues sont maintenues à leur optimum thermique de photosynthèse, l'éclairement qu'elles reçoivent agit différemment sur la vitesse de formation de chacun de leurs pigments. Quel que soit l'éclairement, la synthèse des caroténoïdes est plus rapide que celle de la chlorophylle *a*. Cette synthèse est aussi plus sensible à l'élévation de l'intensité lumineuse. Les vitesses de formation des phycocyanines aux deux éclairements sont également plus grandes que celles de la chlorophylle *a*.

(1) J. Garnier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 630.
(2) M. Lefrançois, Communication personnelle.
(3) T. W. Goodwin, *J. gen. Microbiol.*, 17, 1957, p. 467-473.
(4) G. Mackinney, *J. Biol. Chem.*, 140, 1941, p. 315-322.
(5) K. Paech et M. V. Tracey, *Modern methods of plant analysis*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 3, 1955, p. 296; 4, 1955, p. 152.
(6) T. Svedberg et T. Katsurai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 3573-3583.
(7) E. Roux et C. Husson, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1154.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S. Gif-sur-Yvette.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Blocage de la synthèse de quelques acides organiques chez* Nectria galligena *soumis à des doses inhibitrices d'auxine. Reprise des processus par action de la biotine.* Note (*) de Mme **Simonne Jerebzoff-Quintin**, transmise par M. Henri Gaussen.

L'acide indol-β-acétique inhibe la croissance pondérale et la synthèse des acides malique, citrique, fumarique, succinique, lactique, glycolique chez le test *N. galligena*. La biotine rétablit leur synthèse et la croissance normale de l'organisme.

Il est déjà établi (1) que la croissance de *Nectria galligena* est inhibée par des doses relativement élevées d'acide indole-β-acétique (AIA) et que cette inhibition peut être entièrement levée par la biotine exogène (2). Désirant alors connaître quelle partie du métabolisme de l'organisme pouvait être plus ou moins bloquée par l'auxine et, éventuellement, débloquée par la biotine, j'ai entrepris, à l'aide des techniques antérieurement décrites (3), un certain nombre d'essais. Il ne sera question dans cette Note que des résultats relatifs à quelques acides organiques parmi les plus importants.

L'organisme a donc été ensemencé dans le milieu de Westergaard et Mitchell modifié, sans gélose et enrichi ou non de AIA et de biotine : série I, milieu de base; série II, + 0,1 mg/l de biotine; série III, + 50 mg/l de AIA; série IV, + 50 mg/l de AIA et 0,1 mg/l de biotine.

Chaque série était constituée de 50 cultures qui se développaient à l'obscurité dans une chambre conditionnée. Le 15e jour après l'ensemencement, les mycéliums étaient retirés et immédiatement fixés par l'alcool bouillant. Après broyage des thalles, extraction alcoolique des substances et séparation des différentes parties sur colonnes échangeurs d'ions, les éluats étaient analysés par chromatographie de partage sur papier, suivant les techniques de J. Carles et coll. ([4]). L'ensemble des faits est consigné dans le tableau ci-après.

Corrélation établie entre croissance pondérale et teneur en acides organiques des filaments du test N. galligena.

A. I. A.	0 mg/l.		50 mg/l.	
Biotine	0	0,1 mg/l	0	0,1 mg/l
Série	I	II	III	IV
P. S. en mg/culture	25	35,5	9	35
Teneur en acides :				
malique	+ + +	+ + + +	0-traces	+ + + +
citrique		[illegible]	0 traces	[illegible]
fumarique			0	[illegible]
succinique	+ +	+ + +	0	+ + +
lactique	traces	traces	0	traces
glycolique	traces	traces	0	traces

Il résulte de ces données que les cultures témoins (série I) ont formé d'importantes quantités d'acides malique et citrique, des quantités moindres d'acides fumarique et succinique, mais relativement très peu d'acides lactique et glycolique. Par contre, dans des extraits provenant des cultures développées en présence de AIA (série III), aucun des acides énumérés n'a pu être mis en évidence. Il a fallu utiliser des extraits 40 fois plus concentrés pour arriver à déceler quelques traces d'acides malique et citrique, tandis que, même avec ces concentrations, les quatre autres acides faisaient défaut.

Les données analytiques concernant les cultures de la série IV montrent que si le test est cultivé dans un milieu contenant de la biotine en plus de l'AIA, il forme à nouveau tous les acides indiqués précédemment. On remarque même dans ce cas une légère augmentation dans les quantités des acides malique, citrique, fumarique et succinique par rapport à celles trouvées dans les cultures témoins (série I). En ce qui concerne les acides lactique et glycolique, leur taux est simplement rétabli.

Il faut également noter que les chromatogrammes obtenus à partir des cultures qui ont reçu de la biotine dans le milieu de base (série II) ne diffèrent pas de ceux provenant des cultures de la série IV. Autrement dit, la biotine, tout en rétablissant la croissance du microorganisme et la

synthèse des acides organiques bloquées par AIA, se révèle aussi capable d'activer ici la formation de quatre d'entre eux. Sans m'y arrêter, je signalerai à cette occasion que, au cours de cette série d'expériences, la biotine s'est montrée exceptionnellement accélératrice de la croissance du test.

Sans anticiper, pour le moment, sur les mécanismes mis en œuvre, nous pouvons retenir de cette étude que : 1° en même temps que AIA inhibe la croissance de *N. galligena*, il bloque fortement la synthèse des acides malique et citrique et, plus encore, celle des acides fumarique, succinique, lactique et glycolique; 2° l'apport concomitant de biotine permet la reprise de la croissance et des synthèses inhibées; il augmente même le taux normal de certains des acides organiques; 3° les acides énumérés varient dans leur quantité lors de l'inhibition de croissance par AIA du test *N. galligena*, et lors de la levée de cette inhibition par la biotine; il serait, par conséquent, souhaitable de connaître lesquels de ces acides pourraient être antagonistes de l'action inhibitrice de l'auxine. J'espère avoir l'occasion de revenir prochainement sur ce point.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) J. Berducou, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 367.

(2) F. Nysterakis, *Rev. Gén. Bot.*, **61**, 1954, p. 285.

(3) S. Quintin, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 2122 et S. Quintin-Jerebzoff, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1260.

(4) J. Carles, A. Schneider et A. M. Lacoste, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **40**, 1958, n° 1.

GÉNÉTIQUE VÉGÉTALE. — *Recherches sur les substances mutagènes (halogéno-2 éthyl) amines, dérivés oxygénés du sulfure de bis-(chloro-2 éthyle), esters sulfoniques et sulfuriques.* Note de MM. **Henri Heslot**, **Robert Ferrary**, **Robert Lévy** et **Charles Monard**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dix-sept substances, présumées mutagènes, ont été synthétisées et essayées sur l'Orge. Parmi elles, le méthane sulfonate d'éthyle conduit à des fréquences de mutation extrêmement élevées. Dans la série des méthanes-sulfonates, l'existence d'une action spécifique semble indiquée.

Poursuivant les recherches déjà réalisées par deux d'entre nous (1) sur les substances douées d'activité mutagène, nous avons synthétisé les corps énumérés tableau I. On peut les classer en trois catégories : (halogéno-2 éthyle) amines, dérivés oxygénés du sulfure de bis-(chloro-2 éthyle), esters des acides sulfurique et méthane sulfonique.

Comme précédemment, l'organisme choisi pour ces essais a été l'Orge de printemps Rika, céréale autogame. Nous avons opéré par trempage de graines sèches (12 % d'humidité) dans des solutions aqueuses des corps à

éprouver. La température ayant une influence notable sur les résultats, il a été nécessaire de contrôler ce facteur et chaque substance a, en général,

TABLEAU 1

Agent mutagène	Conditions du traitement	Nombre d'épis examinés	Nombre d'épis en ségrégation	Fréquence de mutation
Chlorhydrate de bis (chloro-2 éthyl)amine	1/150.000 - 24°-24 h	1624	5	0,3
Chlorhydrate de bis (chloro-2 éthyl)amine	1/7500 - 3°-3 j	5992	61	1,0
Chlorhydrate de méthyl bis (chloro-2 éthyl)amine	1/10.000 - 24°-24 h	1372	12	0,9
Chlorhydrate de méthyl bis (chloro-2 éthyl)amine	1/40.000 - 3°-3 j	1731	12	0,7
Iodhydrate de méthyl bis (iodo-2 éthyl)amine	1/1200 - 24°-24 h	2910	9	0,3
Iodhydrate de méthyl bis (iodo-2 éthyl)amine	1/2000 - 3°- 3 j	3000	23	0,8
Chlorhydrate d'éthyl bis (chloro-2 éthyl)amine	1/2000 - 24°-24h	3000	12	0,4
Chlorhydrate d'éthyl bis (chloro-2 éthyl)amine	1/2500 - 3°-3 j.	3000	14	0,5
Tris (chloro-2 éthyl)amine	1/3000 -24°- 24 h	514	8	1,6
N-carbéthoxy-di-(chloro-2 éthyl)amine	1/1500 - 24°-24 h	3000	19	0,6
N-carbéthoxy-di (chloro-2 éthyl)amine	1/900 - 3°-3 j	3000	4	0,1
Bis-(β-chloramide) de l'acide méthane sulfonique	1/1000 -24°-24 h	3000	3	0,1
Bis-(β-chloramide) de l'acide méthane sulfonique	1/1000 - 3°-3 j	3000	2	0,07
Bromhydrate de (bromo-2 éthyl)amine	33,3 % - 24°-24 h	3000	167	5,6
Disulfure de bis (chloro-2 éthyle)	1/2500 - 24°-24 h	3000	10	0,3
Sulfoxyde de bis (chloro-2 éthyle)	1/300.000 - 24°-24 h	670	0	0
Sulfoxyde de bis (chloro-2 éthyle)	1/5000 - 3°-3 j	537	2	0,4
Sulfone de bis (chloro-2 éthyle)	1/10.000 - 24°-24 h	2109	2	0,1
Sulfone de bis (chloro-2 éthyle)	1/3500 - 3°- 3 j	3360	17	0,5
Méthane sulfonate de méthyle	1/5000 - 24°-24 h	1700	132	7,8
Méthane sulfonate de méthyle	1/7500 - 24°-24 h	3000	154	5,1
Méthane sulfonate de méthyle	1/2000 - 3°- 3 j	2370	181	7,6
Méthane sulfonate d'éthyle	1/250 - 24°-24 h	210	91	43,3
Méthane sulfonate d'éthyle	1/400 - 24°-24 h	500	155	31,0
Méthane sulfonate d'éthyle	1/100 - 3°-3 j	260	131	50,4
Méthane sulfonate de (chloro-2 éthyle)	1/1500 - 24°-24 h	3000	60	2,0
Méthane sulfonate de (chloro-2 éthyle)	1/300 - 3°-3 j	3000	98	3,3
Méthane sulfonate de (bromo-2 éthyle)	1/2000 - 24°-24 h	3000	59	2,0
Méthane sulfonate de (bromo-2 éthyle)	1/700 - 3°-3 j	3000	92	3,1
Bis-méthane sulfonate de butanediol-1,4 (Myléran)	1/5000 - 24°-24 h	2610	43	1,6
Bis-méthane sulfonate de butanediol-1,4 (Myléran)	1/2500 - 3°-3 j	3000	5	0,17
Sulfate de bis (chloro-2 éthyle)	1/10.000 - 24°-24 h	3000	22	0,7
Sulfate de bis (chloro-2 éthyle)	1/9000 - 3°- 3 j	2640	29	1,1
Témoin	Pas de traitement	10.000	5	0,05

fait l'objet d'essais à deux températures différentes (3 et 24° C) avec les temps de traitement suivants : à 3° C, 3 jours; à 24° C, 24 h.

Ces temps correspondant à l'absorption d'une même quantité d'eau par les graines, les deux séries sont comparables.

La toxicité est mesurée par la dose léthale 50 (DL_{50}) qui ne peut être indiquée ici. Les concentrations choisies pour les traitements définitifs (tableau I) sont légèrement supérieures à la DL_{50}.

Après traitement, les graines sont lavées, puis semées sur couche chaude. Les plantes survivantes sont repiquées en pleine terre à écartement uniforme de 10 cm.

Les épis formés par ces plantes sont récoltés intacts, puis les grains semés en serre, de façon à pouvoir étudier la descendance M-1, épi par épi et à déterminer ceux d'entre eux qui ségrègent pour des mutants chlorophylliens. Parmi ces mutants, on reconnaît plusieurs catégories : *albina*, *viridis*, *xantha*, etc.

Le pourcentage des épis en ségrégation a été choisi comme mesure de la fréquence de mutation et nous avons spécifié le spectre de mutation par le pourcentage d'*albina*.

Le tableau I indique que les bis-(halogéno-2 éthyle) amines ont une activité spécifique (3) et une toxicité beaucoup plus grandes que celles de la mono(halogénoéthyle)amine correspondante, à savoir le bromhydrate de (bromo-2 éthyle)amine. En raison de sa très faible toxicité, ce dernier corps permet d'obtenir, en pratique, des fréquences de mutation nettement plus élevées.

Tableau II.

Agent mutagène.	Nombre d'épis ségrégeant pour des mutants chlorophylliens. *albina*.	Autres.	% d'*albina*.
(1) Méthane sulfonate de méthyle	178	289	38,1
(2) Méthane sulfonate d'éthyle	68	178	27,6
(3) Méthane sulfonate de (chloro-2 éthyle)	151	216	41,1
(4) Méthane sulfonate de (bromo-2 éthyle)	71	80	47,0

Comparaison 1/2 : $\chi^2(1) = 7,8$; $P < 0,01$;
» 1/3 : $\chi^2(1) = 0,79$; $0,20 < P < 0,50$;
» 1/4 : $\chi^2(1) = 3,75$; $0,05 < P < 0,20$;
» 2/3 : $\chi^2(1) = 25,3$; $P \ll 0,01$;
» 2/4 : $\chi^2(1) = 15,3$; $P \ll 0,01$;
» 3/4 : $\chi^2(1) = 1,5$; $0,20 < P < 0,50$.

Parmi les esters de l'acide méthane sulfonique, on constate que le méthane sulfonate d'éthyle conduit, en raison de sa faible toxicité, à des fréquences de mutation extrêmement élevées, atteignant 50 %, soit 1000 fois le taux spontané. Du fait de cette propriété, nous considérons que ce corps peut avoir une utilisation pratique immédiate pour l'induction expérimentale de mutations chez les plantes cultivées. En outre, les plantes issues de graines traitées par cette substance se présentent, l'année du traitement, comme des chimères de tissus génétiquement distincts, recon-

naissables à l'œil (présence de bandes blanches, jaunes, vert pâle, etc. sur les feuilles et les tiges). Chaque bande tirant vraisemblablement son origine d'une seule cellule mutante initiale, ces chimères pourraient, éventuellement, être utilisées pour établir les mécanismes de l'ontogénèse.

Le tableau II indique les spectres de mutation observés pour les méthane sulfonates, où le nombre d'épis mutants est suffisamment grand. La comparaison des fréquences révèle des différences significatives nettes. Un essai d'interprétation de ces faits nous paraît encore prématuré, mais ils semblent indiquer la possibilité de contrôler le processus de mutation.

(1) H. Heslot et R. Ferrary, *Ann. Inst. Nat. Agron.*, 44, 1958.

(H. Heslot et R. Ferrary, *Laboratoire de Génétique de l'Institut National Agronomique*, 16, *rue Claude-Bernard, Paris*, 5e; R. Lévy et Ch. Monard, *Service des Poudres, Laboratoire de Synthèse du Centre d'Études du Bouchet, Ver-le-Petit, Seine-et-Oise.*)

CYTOTOXICOLOGIE. — *Sur les propriétés antimitotiques de l'oxyde de bis-(β-chloréthyle) comparées à celles de ses homologues au soufre (ypérite) et à l'azote (« moutarde azotée »).* Note de MM. **René Truhaut** et **Guy Deysson**, présentée par M. René Fabre.

L'oxyde de bis-(β.chloréthyle) a une activité antimitotique (inhibition de l'entrée en mitose et du fonctionnement fusorial) environ 100 fois moindre que celle de ses homologues soufrés et azotés dont il ne possède ni l'action vésicante, ni les effets radiomimétiques (segmentation et agglutination des chromosomes).

Lorsqu'en 1929, Berenblum (1), espérant favoriser la cancérisation cutanée par le goudron à l'aide de l'ypérite (sulfure de bis-β-(chloréthyle) ou « gaz moutarde ») grâce au pouvoir irritant de celle-ci, observa au contraire un effet inhibiteur de cet agressif vésicant vis-à-vis de la croissance des tumeurs, il ouvrit une voie nouvelle aux recherches de chimiothérapie anticancéreuse. Six ans plus tard, Ward prépara l'homologue azoté de l'ypérite, la tri-(β-chloréthyl) amine, plus connue sous le nom de « moutarde azotée » ou « ypérite à l'azote ». Ce composé, devenu d'ailleurs le chef de file d'une série où l'azote porte un substituant variable et deux chaînes β-chloréthyle, est doué de propriétés vésicantes comme l'ypérite et d'un pouvoir cytotoxique très élevé; on sait que ses propriétés antimitotiques, de type radiomimétique ou chromatoclasique, sont mises à profit dans la thérapeutique de certains cancers.

Il nous a paru intéressant, pour la compréhension des relations existant entre la constitution chimique et l'activité pharmacodynamique dans

cette série, d'étudier l'action exercée sur la division cellulaire par l'homologue oxygéné de l'ypérite : l'oxyde de bis-(β-chloréthyle).

Sulfure de bis-(β-chloréthyle)	Tri-(β-chloréthyl) amine	Oxyde de bis-(β-chloréthyle)
$S(CH_2CH_2Cl)_2$	$N(CH_2CH_2Cl)_3$	$O(CH_2CH_2Cl)_2$

Ce composé, connu sous le nom de « chlorex », est aussi la dichlorhydrine du diéthylène glycol; c'est un liquide incolore stable, $É_{760}$ 178°, très peu soluble dans l'eau, qu'on emploie dans l'industrie pour le raffinage de certaines huiles. Ses vapeurs exercent des effets irritants sur les muqueuses, et en particulier les muqueuses oculaire, nasale et pulmonaire [2]. Il ne possède cependant pas l'action vésicante de ses homologues soufré et azoté. Nous avons étudié son activité sur la division cellulaire en utilisant les cellules méristématiques des racines d'*Allium sativum* L., selon notre technique habituelle [3]. Nos résultats peuvent être résumés comme suit :

La solution saturée dans le liquide de Knop au demi correspond à la concentration de 5.10^{-5} M (0,715 %); elle exerce une action léthale presque immédiate et, dans un prélèvement fait après 3 h de traitement, on n'observe aucune modification de l'index mitotique, ni des pourcentages des différents stades; cependant, un certain nombre de métaphases (12 % environ) sont un peu désorganisées et agglutinées.

La solution à 10^{-5} M est encore assez rapidement mortelle; après 24 h, les racines ne se sont pas allongées et quelques-unes sont flaccides; la structure des noyaux quiescents est normale. Les mitoses sont assez nombreuses (index mitotiques : 67,1 et 59,7 ‰ au lieu de 111,3 et 103,2), mais ce sont presque uniquement des prophases (64 % au lieu de 51) et des métaphases (30 % au lieu de 16); parmi les prophases, quelques-unes sont en voie de régression vers l'état interphasique; quant aux métaphases, ce sont presque toutes des stathmocinèses, plus ou moins agglutinées; on observe également de nombreuses cellules binucléées (30 à 39 ‰ cellules dans deux séries d'essais). Si l'on interrompt le traitement après 24 h, on constate que toutes les racines deviennent flaccides; les noyaux se contractent et se déforment; les mitoses restantes sont toutes des stathmocinèses abortives.

Les concentrations de 5.10^{-6} M, 4.10^{-6} M et 3.10^{-6} M exercent sensiblement la même action; après 3 h, l'activité mitotique n'est pas modifiée, ni les pourcentages des différents stades, mais un certain nombre de télophases sont dépourvues de phragmoplaste (40 à 50 % à 5.10^{-6} M, 20 à 30 % à 4.10^{-6} M, moins de 10 % à 3.10^{-6} M) et l'on observe déjà quelques cellules binucléées. Après 24 h, il ne reste pratiquement plus de mitoses; les noyaux quiescents sont encore normaux et certaines cellules sont

binucléées (913 en tout dans un méristème, 533 dans un autre à la concentration de 5.10^{-6} M; 156 dans un méristème, 147 dans un autre à la concentration de 4.10^{-6} M; 48 dans un méristème, 34 dans un autre, à la concentration de 3.10^{-6} M). Enfin, entre le deuxième et le troisième jour, les noyaux deviennent pycnotiques.

Les concentrations de $2,5.10^{-6}$ M et 10^{-6} M ne modifient pas l'activité mitotique (index mitotiques : 102,7 et 100,1 % après 7 jours de traitement à $2,5.10^{-6}$ M, au lieu de 100,2 et 95,4); on observe encore toutefois une petite quantité de télophases sans phragmophaste avec les concentrations de $2,5.10^{-6}$ M et 2.10^{-6} M.

En conclusion. — L'oxyde de bis-(β-chloréthyle) est un antimitotique de type inhibiteur préprophasique et mitoclasique; contrairement à ses deux homologues soufré et azoté, il n'est pas radiomimétique. Afin de préciser les différences entre les propriétés cytotoxiques des trois corps, nous avons réalisé des expériences parallèles dans lesquelles l'action était limitée à 1 h (à cause de l'hydrolyse), les racines étant ensuite reportées sur liquide de Knop au demi et le comportement des méristèmes suivi pendant plusieurs jours. Cette étude, dont les résultats détaillés seront publiés ailleurs, nous permet de dresser le tableau comparatif suivant :

	Ypérite.	Tri-(β-chloréthyl) amine.	Oxyde de bis-(β-chloréthyle).
Action léthale immédiate	5.10^{-7} M	10^{-6} M	5.10^{-5} M
Action mitostatique durant plus de 48 h	0	10^{-7} M	10^{-5} M
Action mitoclasique	0	0	5.10^{-6} M
Action radiomimétique	10^{-7} M	4.10^{-8} M	0
Seuil d'inactivité	10^{-8} M	10^{-9} M	3.10^{-6} M

(1) I. Berenblum, *J. Pathol. et Bact.*, 32, 1929, p. 425-434.
(2) *American Petroleum Institute Toxicological Review*, mars 1948.
(3) R. Truhaut et G. Deysson, *Bull. Ass. Franç. Cancer*, 44, 1957, p. 221-233.

(*Laboratoires de Toxicologie et de Botanique de la Faculté de Pharmacie de Paris et Service de Chimiothérapie de l'Institut du Cancer Gustave-Roussy*).

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comportement histochimique, origine et rôle des vaisseaux radio-opaques des tumeurs provoquées par* Agrobacterium tumefaciens. Note de Mlle **Janine Salmon**, présentée par M. Raoul Combes.

Après infection par cette bactérie, un rôle décisif semble dévolu à certains vaisseaux et trachéides de la tige dans le développement du tissu tumoral. Leur situation au centre de nodules tumoraux et les signes de transformation chimique qu'ils manifestent après inoculation, s'ajoutent à leur radio-opacité naturelle pour les rapprocher physiologiquement des méats tumoraux étudiés précédemment.

Des observations sur la formation des tissus de crown-gall de *Pelargonium zonale* ont signalé un caractère commun de radio-opacité pour les méats tumoraux et certains vaisseaux également liés à l'évolution tumorale d'une tige infectée ([1]). Les uns et les autres sont à l'origine des massifs cellulaires résultant de la prolifération du tissu tumoral et qualifiés diversement de nodules, néoplasmes, îlots, plages, amas globuleux

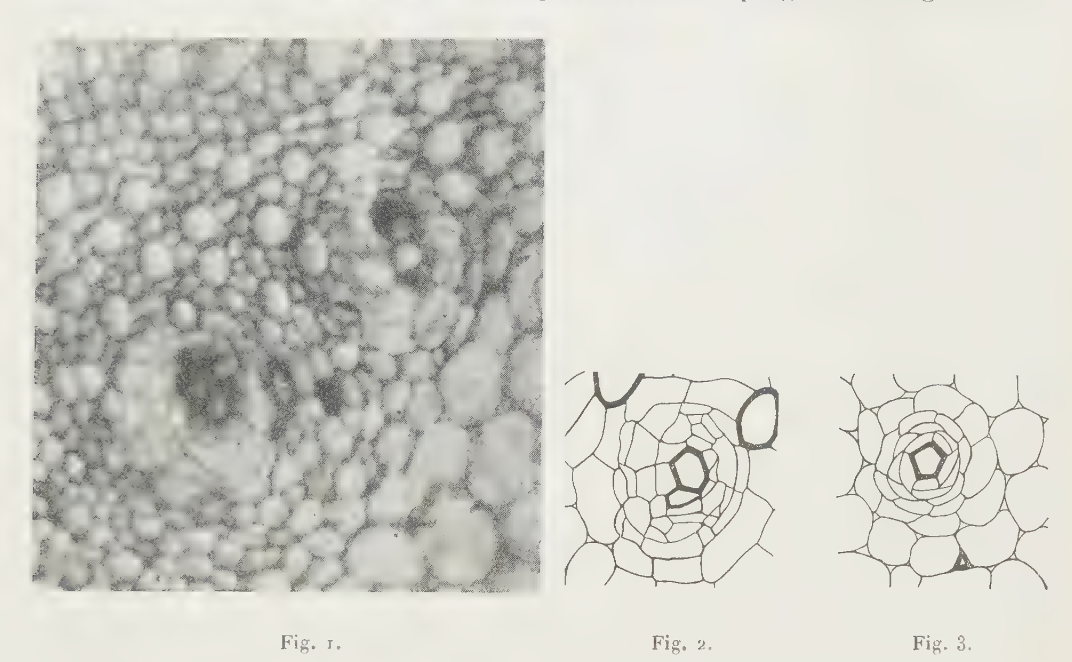


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

ou concentriques ([2]), ([3]). (Nous employons le terme de « nodule » qui évoque bien l'aspect anatomique d'un néoplasme dont le foyer schématiquement ponctuel s'entoure progressivement de nouvelles strates cellulaires par recloisonnements successifs des cellules les plus proches de ce foyer.) Cette Note précise l'origine de tels vaisseaux radio-opaques, décrit leur comportement et met leur rôle en évidence dans l'initiation tumorale.

A la suite de l'inoculation bactérienne, des modifications chimiques affectent la membrane et le contenu de certains vaisseaux et trachéides appartenant aux faisceaux vasculaires de la tige; puis des recloisonnements s'opèrent à l'intérieur des cellules qui les entourent, soit parmi d'autres éléments vasculaires, soit dans le parenchyme vasculaire (*fig.* 1). Ces divisions sont à l'origine des nodules de tissu nouveau qui caractérisent les tumeurs végétales. Les vaisseaux initiateurs radio-opaques, eux, ne se recloisonnent pas.

Comme les méats tumoraux, les vaisseaux et trachéides radio-opaques sont des éléments anatomiques antérieurs à l'installation des tissus tumoraux proprement dits. Ils participent de la même manière que les méats

à la formation des nodules de crown-gall, dès les premiers symptômes de modifications chimiques dont l'un des processus décelables est une forte accentuation de leur lignification; des réactions histochimiques identiques à celles décrites à propos des méats ([4]) révèlent non plus une lignification de la part de vaisseaux dont la nature est de posséder normalement des parois ligneuses, mais une « hyperlignification » pouvant s'étendre à leur propre contenu :

Outre leur coloration par le bleu de méthylène ferrique ([4]), la réaction de Cross et Bevan, la diméthylparaphénylènediamine et l'indol, leur réponse est positive avec la réaction de Combes, l'orcine, le réactif de Schiff, le vert lumière et la phloroglucine chlorhydrique, rappelant toujours la teinte que prennent le liège cicatriciel de la blessure et les méats tumoraux au cours de la coloration. Les anneaux ligneux se colorent intensément, le contenu des vaisseaux, ou les deux à la fois. Le contenu peut comporter deux zones inégales dont une seule se colore, l'autre restant jaunâtre, sa couleur propre (avec la résorcine : colorations jaune, rose, lilas à violet). Le noir Soudan B colore la portion jaunâtre en noir ainsi que la réaction de Smith-Dietrich. Ces résultats étendent aux vaisseaux radio-opaques tumoraux la conclusion obtenue à propos des méats sur l'existence d'un complexe libéro-ligneux, qu'une double coloration noir Soudan-phloroglucine illustre bien.

Ces vaisseaux tumoraux, dont la réactivité et l'efficacité organisatrice sont en rapport avec la virulence de l'agent bactérien, peuvent être isolés ou groupés par deux ou trois au centre des nodules (*fig.* 2). Ils ne peuvent être décelés avec leurs nodules que dans les plantes infectées et ne figurent jamais après piqûre stérile sous cette forme associée qui lie leur devenir à celui du tissu tumoral, après en avoir été les éléments générateurs. Les tissus tumoraux incorporent les vaisseaux en tant qu'éléments primitifs, comme dans le cas des méats.

Une infection induit généralement un ou deux nodules tumoraux au pôle vasculaire d'un faisceau proche de la piqûre infectante. Mais pour une forte action virulente, la réaction vasculaire est parfois si vive que tous les vaisseaux quelque peu différenciés d'un même faisceau réagissent en même temps; sous l'action des proliférations respectives qu'engendre la transformation chimique de ces vaisseaux, il s'ensuit un véritable écartèlement des éléments conducteurs du faisceau initial et la dislocation de son tissu primitif. Entre les vaisseaux initiateurs de recloisonnements, s'insèrent les petites cellules qui en sont issues; l'ancien faisceau ne forme bientôt plus qu'un gros nodule tumoral à foyers multiples.

Vaisseaux indemnes et transformés coexistent dans un même faisceau au début du développement de la tumeur, mais seuls les seconds donnent le signal des recloisonnements, comme s'ils transmettaient une substance mitotique entre le moment de l'infection et l'apparition des divisions qu'ils suscitent. Pour les méats tumoraux, un rôle analogue demande 2 à 3 jours; ce délai peut être plus long pour les vaisseaux.

La tige de *Datura stramonium* présente des éléments vasculaires néoformés d'origine corticale, entourés de cellules de parenchyme recloisonnées avec régularité (*fig.* 3) : la situation anormale de vaisseaux isolés au sein d'une écorce caulinaire ne s'explique que par la proximité de l'infection. Le rôle organisateur du vaisseau est manifeste. L'association vaisseau-nodule évoque l'association méat-nodule; le champ clos commun de leur prolifération ne se distingue que par un centre variable, vaisseau ou méat, dont l'unité se situe sur le plan chimique. Cette étude :

1° établit la nature subéro-ligneuse du complexe qui caractérise les vaisseaux radio-opaques des tumeurs provoquées par l'inoculation d'*Agrobacterium tumefaciens*;

2° homologue la transformation chimique des méats et des vaisseaux tumoraux, ainsi que leur rôle commun dans la formation des nodules de crown-gall;

3° ne permet cependant d'attribuer la radio-opacité de ces méats et vaisseaux, ni à leur lignine, ni à leurs lipides subéreux, ces substances étant par elles-mêmes transparentes aux rayons X dans les coupes;

4° rattache leur évolution chimique et le réveil de leur activité à l'influence pathogène qu'ils reçoivent de la proximité du lieu d'infection;

5° n'indique, malgré sa validité, que les substances de charpente d'un système tissulaire et non les substances responsables de la formation de ce système;

6° suggère une éventuelle comparaison entre vaisseaux tumoraux et vaisseaux transformés des tissus traumatisés; mais il est déjà certain que seuls les premiers sont capables de conditionner une édification nodulaire ultérieure.

(1) P. Manigault et J. Salmon, *Bull. Micr. Appl.*, 8, n° 1, 1958, p. 14-20.
(2) R. Garrigues, *Thèse Sciences*, Lyon, 1951, 398 pages, 18 planches.
(3) C. Noel, *Ann. Sc. nat.*, 7, 1946, p. 87-145.
(4) J. Salmon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 510.

PHYTOPATHOLOGIE. — *Action de l'acide indole-β-acétique sur la croissance* in vitro *de quelques Champignons :* Coryneum beijerinckii *Oud.*, Fusicoccum amygdali *Del.*, Cytospora leucostoma (*Pers.*) *Sacc. et* Stereum purpureum Note (*) de M. **Christian Grosclaude**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les quatre Champignons : *Coryneum beijerinckii* Oud., *Fusicoccum amygdali* Del., *Cytospora leucostoma* (Pers.) Sacc. et *Stereum purpureum* Pers. sont classés suivant leur sensibilité à l'acide indole-β-acétique incorporé au milieu de culture. Un rapprochement est suggéré entre ce caractère et la biologie propre de chaque Champignon.

Il n'existe encore qu'un petit nombre de travaux (1) concernant l'action des auxines sur la croissance des Champignons. Dans la grande majorité des cas, les Champignons ne réagissent qu'à des doses relativement élevées de ces substances; on observe alors le plus souvent un retard dans la croissance.

Les études que nous avons faites dans ce domaine confirment ces résultats, mais elles permettent, en outre, de mettre en évidence des différences importantes de sensibilité à l'acide indole-acétique.

Les organismes utilisés pour ces expériences, bien qu'appartenant à des groupes différents, ont été choisis parce que tous sont susceptibles de végéter sur un hôte commun, le Pêcher (*Prunus persica* Stokes).

On sait que le *Coryneum beijerinckii* est un parasite virulent de cet arbre. Il s'attaque aux organes jeunes, fruits, feuilles, rameaux en croissance.

Le *Fusicoccum amygdali* est également un parasite virulent du Pêcher; on le trouve principalement sur les jeunes rameaux de l'année où il pénètre à la faveur de blessures (cicatrices foliaires).

Le *Cytospora leucostoma*, par contre, est un parasite de faiblesse. Il attaque aussi de jeunes rameaux, mais seulement si ceux-ci sont moribonds ou déjà envahis par un autre parasite. C'est ainsi qu'il succède fréquemment aux attaques du *F. amygdali*.

Le *Stereum purpureum*, enfin, est un Champignon lignicole, saprophyte banal des bois abattus. Ce n'est que dans certaines circonstances favorables encore mal précisées qu'il peut envahir des arbres vivants et se comporter en parasite (maladie du « plomb »). Mais, même dans ce cas, le Champignon ne se développe jamais dans les jeunes rameaux : il végète dans les troncs, les racines ou les grosses branches des sujets atteints. De plus, son activité parasitaire est soumise à une certaine périodicité, dépendant moins des conditions climatiques que de l'hôte lui-même ([2]).

Technique. — Dans nos essais, l'acide indole-acétique (A. I. A.) était incorporé à un milieu nutritif tamponné, suivant la formule de R. R. Richards ([3]). A ce milieu était ajouté 5 g/l d'extrait de malt, ainsi que de la gélose. Le tout était stérilisé à l'autoclave sans dépasser 105° C, pendant 20 mn.

Suivant les expériences, le milieu était réparti soit en boîtes de Pétri, soit en tubes inclinés. L'incubation avait lieu à 23° C à l'obscurité complète.

Les notations concernaient la croissance linéaire des colonies entre le troisième et le septième jour après l'inoculation. Nous avons essayé les doses 0, 0,1, 1, 2, 10, 20, 100, 200 1000 et 2 000 mg d'acide indole-acétique par litre de solution nutritive. Dans chaque cas, le résultat exprimait le pourcentage d'accroissement par rapport au témoin zéro.

Résultats. — Aux doses faibles 0,1, 1 et 2 mg/l, nous n'avons pas pu mettre en évidence une action vraiment significative du produit.

Aux doses très fortes, 1000 mg/l et au-dessus, toute croissance est pratiquement impossible.

Les différences entre les Champignons s'observent pour les doses moyennes, de 10 à 200 mg/l.

a. C. beijerinckii. — La croissance relativement lente de ce Champignon sur le milieu employé a rendu difficile les comparaisons numériques précises.

Cependant, on remarque que l'inhibition de croissance ne se manifeste qu'au-dessus de 100 mg/l d'acide indole-acétique.

b. F. amygdali. — Moins tolérant que le précédent, la dose de 100 mg/l peut abaisser la croissance de ce Champignon jusqu'à 75 et même 44 % du témoin, suivant les souches ou les conditions de l'expérience. La dose de 10 mg/l n'a aucun effet inhibiteur.

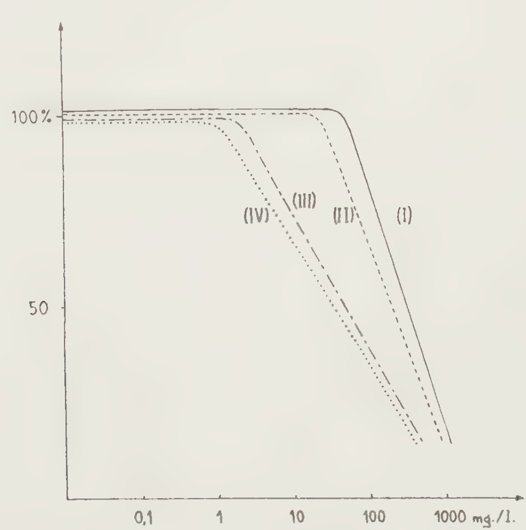
c. C. leucostoma. — Ce Champignon est déjà sensible à la dose de 10 mg/l pour laquelle la croissance n'est plus que de 70 à 80 % du témoin. A 100 mg/l, ce résultat s'accentue.

d. S. purpureum. — Cet organisme est encore plus sensible que le précédent à la dose de 10 mg/l. A 100 mg/l la croissance n'atteint plus que 25 et même 9 % du témoin.

Sans accorder aux nombres une valeur trop absolue, on peut conclure en disant qu'il existe pour chacun des quatre Champignons étudiés un seuil de sensibilité à l'acide indole-acétique au-delà, duquel se manifeste une réduction de la croissance du mycélium. Ces seuils se situent approximativement :

pour *C. beijerinckii* au-delà de 100 mg/l
» *F. amygdali* » 10 »
» *C. leucostoma* }
» *S. purpureum* } » 1 »

La courbe suivante schématise ces résultats :



Action de l'acide-β-indole-acétique sur la croissance de divers Champignons.

En abscisses : concentration de l'A. I. A. en milligrammes par litre de milieu nutritif.

En ordonnées : croissance par rapport au témoin sans A. I. A.

(I) *Coryneum beijerinckii;*
(II) *Fusicoccum amygdali;*
(III) *Cytospora leucostoma;*
(IV) *Stereum purpureum.*

On peut ainsi classer dans l'ordre ci-dessus les Champignons par ordre de sensibilité croissante à l'acide indole-acétique. Sans généraliser ni tirer de conclusions prématurées, il est intéressant, pensons-nous, de rapprocher ce classement de celui figurant en tête de cette Note et basé sur d'autres caractères biologiques.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) J. Berducou, *Ann. Éc. Sup. Agron., Fac. Sc. Toulouse*, **4**, II, 1956. (Bibl.)

(2) J. Grosjean, *Tijdschr. plantenziekten*, **62**, n° 5, 1956, p. 226-235.

(3) R. R. Richards, *The Botanical Gaz.*, **110**, 1949, p. 523-550.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude des pertes d'eau par les voies cutanée et respiratoire du Rat blanc non anesthésié, placé dans une atmosphère sèche normale et dans une atmosphère sèche renfermant* 10 % *de gaz carbonique.* Note de MM. **Maurice Stupfel** et **Jean-Pierre Geloso**, présentée par M. Léon Binet.

Dans une atmosphère sèche contenant 10 % de gaz carbonique, le maximum d'élimination aqueuse, respiratoire et cutanée, apparaît pour des températures plus basses que dans une atmosphère normale. Ces résultats permettent l'explication de l'hyperthermie précoce observée en atmosphère carbonique chaude.

La littérature ne rapporte, à notre connaissance, qu'une série de cinq déterminations des pertes d'eau par les voies cutanée (1) et respiratoire du Rat blanc non anesthésié placé dans une atmosphère à température de 23 à 25° C et à humidité relative de 46 à 50 % (2). Ayant constaté que l'hypercarboxie diminuait la résistance du Rat à la chaleur (3), nous avons étudié ces deux modes d'élimination de l'eau dans des atmosphères sèches normales et dans des atmosphères sèches renfermant 10 % de gaz carbonique, pour voir s'il existait une relation entre les troubles constatés de la thermorégulation et le métabolisme hydrique.

Technique. — Une quarantaine d'expériences ont été effectuées sur 14 rats mâles de souche Wistar, pesant en moyenne 189 ± 12 g. Chaque animal, privé d'eau et de nourriture depuis 18 h, est placé dans un bocal en verre immergé dans un bain à température constante. Une collerette de caoutchouc, fixée sur le cou du Rat, sépare le récipient en deux compartiments étanches, l'un renfermant la tête (circuit « tête »), l'autre le reste du corps (circuit « dos »).

On fait circuler dans chaque compartiment un mélange gazeux préalablement desséché, renfermant, soit 33 % d'oxygène et 67 % d'azote,

soit 10 % de gaz carbonique, 33 % d'oxygène et 57 % d'azote (débit de 600 ml à l'heure).

La vapeur d'eau éliminée par l'animal est recueillie, au fur et à mesure de sa formation, sur des absorbeurs à gel de silice préalablement tarés. L'augmentation de poids des absorbeurs en fin d'expérience ne correspond aux pertes d'eau respiratoires pour le circuit « tête » et aux pertes d'eau cutanées pour le circuit « dos » qu'après certaines corrections. En effet, il faut tenir compte de la fixation du gaz carbonique par le gel de silice qui est, dans nos conditions expérimentales, proportionnelle à la teneur en gaz carbonique du mélange étudié. De plus, pour obtenir l'eau éliminée par les voies respiratoires, il faut, de l'eau recueillie dans le circuit « tête », retrancher celle provenant de la transpiration de la tête. Pour cette correction, la tête représentant le 1/8ᵉ du poids du corps, on a estimé que sa surface correspondait à $(1/8)^{2/3}$ de la surface corporelle.

La perte d'eau totale a été simultanément déterminée par pesée du Rat avant et après sa mise dans le récipient. L'étanchéité des deux compartiments a été contrôlée par l'analyse des teneurs en gaz carbonique et en oxygène de chaque circuit au début et en fin d'expérimentation. Les expériences ont duré 1 h pour diverses températures ambiantes comprises entre 16 et 38° C.

Nous avons, d'autre part, compté le rythme respiratoire-minute des rats et mesuré leurs températures coliques profondes au début et en fin d'expérience.

Étant donné le continuel passage de l'air sur les gels absorbeurs, on peut supposer que, dans toutes ces expériences, l'état de l'atmosphère environnant le Rat était voisin de la siccité.

Résultats. — Les figures 1 et 2 représentent les pertes horaires d'eau totale en milligrammes par 100 g de poids corporel ainsi que leur répartition par les voies pulmonaire et cutanée en fonction de la température ambiante « sèche ».

1. *Atmosphère normale* (*fig.* 1). — L'élimination hydrique augmente brusquement au-dessus de 33° C principalement par accroissement de la transpiration. La température colique profonde reste inchangée pour une exposition de 1 h à une température « sèche » de 35° C. Au-dessus de cette température, l'hyperthermie apparaît : elle est de + 4° C pour un séjour de 1 h à 37,5° C. Une légère polypnée thermique est également observée au-dessus de 35° C, la fréquence respiratoire passant de 90 à 130 respirations par minute.

2. *Atmosphère carbonique* (*fig.* 2). — Entre 16 et 25° C, les pertes d'eau et leur répartition pulmonaire et cutanée sont les mêmes que dans l'atmosphère normale précédente. Au-dessus de 26° C, l'élimination aqueuse par voie cutanée et respiratoire augmente jusqu'aux environs de 33,5° C, puis

décroît pour des températures plus élevées. Les animaux deviennent hyperthermiques quand la température ambiante « sèche » dépasse 31° C. L'élévation colique horaire est respectivement de + 2° C pour 33° C et de + 3° C pour 35° C. Dans les mêmes conditions, le rythme respiratoire est de l'ordre de 130 respirations par minute.

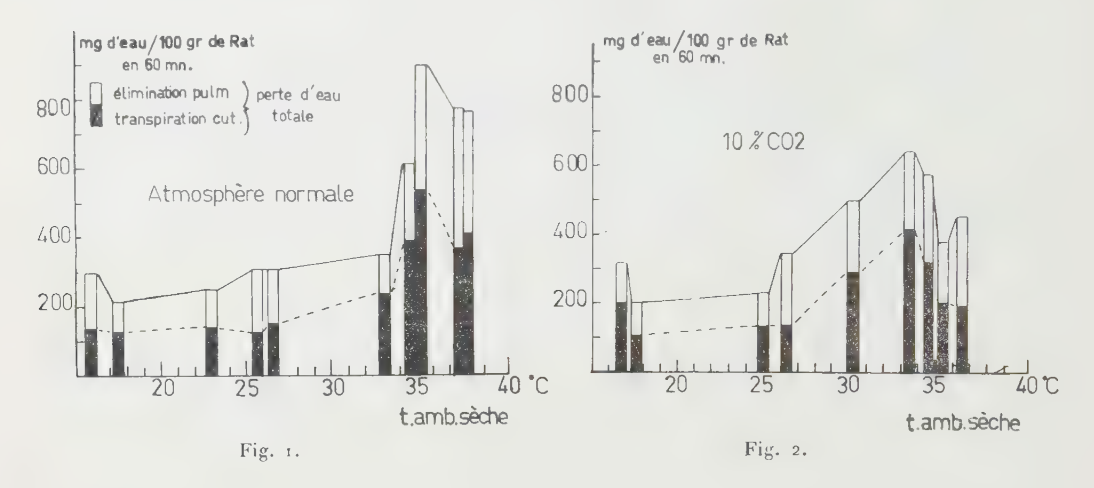


Fig. 1.

Fig. 2.

En conclusion, la présence de gaz carbonique dans une atmosphère chaude provoque :

a. Un accroissement de l'élimination de l'eau à des températures « sèches » comprises entre 26 et 33° C;

b. Une diminution de l'élimination de l'eau lorsque la température « sèche » dépasse 33,5° C;

c. Une hyperthermie pour des températures supérieures à 30° C.

Par contre, il ne semble pas y avoir, malgré la polypnée hypercapnique, de modifications importantes de la répartition de l'eau éliminée par la voie cutanée et la voie pulmonaire. Dans nos conditions expérimentales, le rapport entre l'eau éliminée par la voie cutanée et l'eau totale éliminée, qui est de 53 %, n'est pas modifié par l'adjonction de gaz carbonique.

Ces résultats permettent d'expliquer que le « coup de chaleur » est plus précocement observé chez le Rat non anesthésié en atmosphère carbonique qu'en atmosphère normale (2).

(1) L'examen histologique de la peau du Rat blanc ne révélant que la présence d'un nombre très réduit ou même l'absence de glandes sudoripares [(2) et (4)], l'élimination cutanée d'eau chez cet animal est donc une perspiration insensible.

(2) D. M. Tennent, *Amer. J. Physiol.*, 145, 1945, p. 436.

(3) M. Stupfel, P. Servant et J.-M. Jouany, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1337.

(4) E. Hieronymi, *in* R. Jaffe, *Anatomie und Pathologie*, Julius Springer, Berlin, 1931.

(*Laboratoire Central de Physiologie de l'Armée, Val-de-Grâce.*)

BIOLOGIE ANIMALE. — *Les stimulus nerveux mammaires sont-ils nécessaires à l'entretien de la lactation chez la Chèvre ?* Note (*) de MM. **Robert Denamur** et **Jack Martinet**, présentée par M. Clément Bressou.

Les conceptions actuelles des mécanismes physiologiques de l'entretien de la lactation reposent essentiellement sur les travaux fondamentaux de Selye ([1]) chez la Ratte et d'Ely et Petersen ([2]) chez la Vache. Le premier auteur a montré l'influence des réflexes neuro-endocriniens sur les phénomènes sécrétoires mammaires; les seconds, l'existence de réflexes neuro-endocriniens provoquant l'éjection du lait des alvéoles. Ainsi, il est classiquement admis que les influx nerveux prenant naissance dans la glande mammaire au moment de la succion ou de la traite, sont indispensables au maintien des sécrétions hormonales anté- et post-hypophysaires qui conditionnent l'entretien de la lactation.

La nécessité du chaînon nerveux ascendant de ces réflexes neuro-endocriniens a été nettement démontrée chez la Ratte par Ingelbrecht ([2]) et Eayrs et Baddeley ([4]) : la section de la moelle épinière entraîne toujours l'arrêt de la lactation, puis l'involution des glandes dénervées. Cependant, dans deux publications précédentes, nous ([5]), ([6]) avons pu montrer chez les Ovins et les Caprins que l'interruption des liaisons nerveuses entre la mamelle et l'hypophyse, par section des nerfs lombaires (1re, 2e, 3e, 4e paires), du nerf périnéal et sympathectomie lombaire bilatérale, n'empêche pas une lactation importante de s'établir et de se prolonger plusieurs semaines. Ces résultats semblent indiquer que les effets de la suppression de l'arc nerveux sont différents chez la Ratte de ceux produits chez les Ovins et les Caprins. Nos observations conduisant à des conclusions non conformes aux théories classiques de l'entretien de la lactation, il nous a paru indispensable de confirmer nos travaux antérieurs à l'aide de schémas expérimentaux différents. Dans cette Note, nous résumons les résultats ayant trait à l'établissement et à l'entretien de la lactation chez des chèvres ayant subi les dénervations suivantes :

— Au cours du dernier mois de la gestation, la mamelle a été séparée entièrement du reste du corps sur sept chèvres primipares. Les nerfs ont été isolés, sectionnés et le bout central de chaque nerf ligaturé. Tous les vaisseaux furent coupés, sauf l'artère et la veine inguinales sur lesquelles on a pratiqué une sympathectomie périvasculaire suivie d'un badigeonnage prolongé à l'alcool absolu. La glande a été remise en place, la cicatrisation a été relativement rapide (8 à 15 jours).

— Un décollement mammaire identique à celui décrit ci-dessus a été pratiqué sur quatre chèvres primipares qui ont, en outre, subi les opéra-

tions suivantes : section par radicotomie sensitive des 12e, 13e paires de nerfs dorsaux et 5e paire de nerfs lombaires, section des racines motrices et sensitives des 1re, 2e, 3e, 4e paires de nerfs lombaires et du nerf périnéal.

— Un décollement mammaire unilatéral a été pratiqué sur quatre chèvres primipares.

Les tests suivants nous ont permis de vérifier l'absence d'innervation :

— Des stimulations thermiques, électriques, douloureuses, pratiquées sur la surface ou dans la profondeur de la glande mammaire ne sont pas perçues par les animaux des groupes I et II et du côté dénervé par les animaux du groupe III.

— Le massage mammaire n'induit pas le réflexe d'éjection du lait enregistré par les variations de la pression intramammaire.

— Le massage de la mamelle déconnectée ne permet pas d'obtenir le réflexe de rumination qui est associé au réflexe d'éjection chez la Chèvre normale comme l'a montré Gratchev ([7]).

Nous ne rapportons que les résultats obtenus au cours des 15 premières semaines de lactation, car Tverskoy ([8]) a montré que le nerf périnéal commence à régénérer à la fin du troisième mois post-opératoire.

1° Les quantités de lait sécrété par les animaux opérés sont relativement importantes, quoique inférieures à celles des animaux témoins.

	Animaux normaux.	Groupe I.	Groupe II.	Groupe III.
1re expérience........	95 221 ml	59 425 ml	56 765 ml	62 120 ml
2e expérience........	149 009 ml	91 023 ml	–	106 557 ml

Les animaux des groupes I et II ont une courbe de lactation qui ne présente pas de maximum vers le 30e jour de lactation, comme on le constate sur les animaux normaux; leur production se maintient pendant trois mois à un niveau à peu près constant. Les animaux du groupe III, par contre, ont un maximum de production déplacé vers le 50e jour de lactation. Les plus faibles quantités de lait produites, ainsi que les modifications de la courbe de lactation des animaux opérés, ne nous paraissent pas dues à une modification du débit sanguin mammaire, car les animaux du groupe III ont une production équivalente du côté dénervé et du côté normal.

2° L'étude de l'évolution au cours de la lactation, des taux de matière grasse et de matière sèche du lait des animaux du groupe I montre que ces constituants présentent des évolutions parallèles à celles des animaux témoins. Les teneurs en matière grasse, matière sèche, très élevées au début de la lactation, décroissent jusqu'à un minimum, puis commencent à augmenter à la fin du deuxième mois. Cette constatation est importante, car elle indique que les mécanismes physiologiques qui commandent

l'évolution de la composition du lait sécrété au cours de la lactation ne sont pas modifiés par la dénervation.

3° Les analyses chimiques (faites au cours du troisième mois de la lactation) révèlent que l'azote total, l'azote caséinique, la matière grasse, la matière sèche, le lactose, sont significativement supérieurs dans le lait des animaux opérés; par contre, le phosphore total, le phosphore acido-soluble total, le phosphore minéral, l'azote acido-soluble, le calcium, ne présentent pas de différences significatives. Les modifications enregistrées dans les teneurs des différents constituants analysés doivent être la conséquence des différences de production laitière entre les animaux opérés et les animaux témoins. Il existe, en effet, une relation inverse entre les quantités de lait sécrété et les teneurs moyennes des principaux constituants.

Nos résultats nous permettent d'affirmer que le réflexe d'éjection n'est pas indispensable à l'entretien de la lactation chez la Chèvre. Le facteur physiologique qui provoque normalement la contraction des cellules myoépithéliales est l'ocytocine post-hypophysaire, libérée dans le courant sanguin sous l'action des stimulus nerveux mammaires. Cependant, des stimulus électriques, mécaniques [Cross (9); Linzell (10)] peuvent également induire la contraction des cellules myoépithéliales. Il est vraisemblable que les stimulus mécaniques résultant du massage mammaire vigoureux, sont capables de provoquer un certain taux de contraction des cellules myoépithéliales. Ces observations confirment donc nos travaux antérieurs; en outre, Tsakhaev (11), après section des faisceaux postérieurs de la moelle épinière d'une Chèvre et Tverskoy (8), après décollement de la mamelle de deux Chèvres, ont pu également supprimer le réflexe d'éjection sans entraîner un arrêt de la lactation. Nos expériences montrent également que les phénomènes sécrétoires des cellules épithéliales mammaires, n'ont pas été interrompus par la suppression des réflexes neuro-endocriniens à point de départ mammaire. Il en résulte que, contrairement à la théorie classique de l'entretien de la lactation, une importante activité lactogène de l'anté-hypophyse est possible en l'absence des stimulus nerveux mammaires chez la Chèvre.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) H. Selye, *Amer. J. Physiol.*, 107, 1934, p. 535.
(2) F. Ely et W. E. Petersen, *J. Dairy Science*, 24, 1941, p. 211.
(3) P. Ingelbrecht, *C. R. Soc. Biol.*, 120, 1935, p. 1369.
(4) J. T. Eayrs et R. M. Baddeley, *J. Anatom.*, 90, 1956, p. 161.
(5) R. Denamur et J. Martinet, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 833.
(6) R. Denamur et J. Martinet, *Ann. Nutrition et Alimentation*, 12, 1958, p. 38.
(7) I. I. Gratchev, *Dok. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 84, 1952, p. 397.
(8) G. B. Tverskoy, *Rev. Biol. Gen.*, *U. R. S. S.*, 18, 1957, p. 169.
(9) B. A. Cross, *Nature*, London, 173, 1954 *a*, p. 450.

([10]) J. L. Linzell, *J. Physiol.*, 130, 1955, p. 257.
([11]) G. A. Tsakhaev, *Dok. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 93, 1953, p. 941.

(*Station de Physiologie animale, Institut National de la Recherche agronomique, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Étude des esters de cholestérol et des glycérides de la lymphe chez le Rat en fonction des lipides du régime.* Note de Mme **Jacqueline Clément**, M. **Guy Clément** et Mlle **Gisèle Brasseul**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans un régime contenant du cholestérol, les graisses désaturées augmentent davantage le taux des esters de cholestérol de la lymphe que les graisses saturées. Mais, quelle que soit la nature des acides gras de la graisse ingérée, ces esters sont relativement saturés par rapport aux glycérides de la lymphe.

Un grand nombre d'observations cliniques ou nutritionnelles suggèrent que les taux des lipides et du cholestérol sériques pourraient être en relation avec l'apport alimentaire en acides gras (A. G.) désaturés. On sait aussi que dans le sérum normal, 50 % environ des acides gras qui estérifient le cholestérol sont constitués par de l'acide linoléique. Aucune étude détaillée, par contre, n'a été faite au stade de la digestion et de la résorption; on ne connaît pas l'influence de l'ingestion simultanée de graisses diversement saturées et de cholestérol sur le taux et la nature des esters de cholestérol de la lymphe (E. C.); c'est ce problème que nous nous proposons d'étudier.

Nous avons effectué des fistules lymphatiques permanentes du canal thoracique chez des Rats soumis à un régime contenant 15 % de graisses diversement saturées : huile de noix, trioléine et saindoux (indice d'iode des A. G., 139, 87 et 53 respectivement) ou les acides gras issus de ces graisses par hydrolyse chimique; on ajoute ou non du cholestérol (5%). La lymphe est recueillie à 0° C aussi longtemps que l'animal s'alimente normalement et conserve un bon état général (de quelques heures à quatre jours). Les lipides sont extraits à l'alcool chaud : les phospholipides étant écartés, on sépare les E. C. des glycérides (G.) par chromatographie sur alumine ([1]). On dose les quantités d'E. C. et de G. obtenues et on détermine dans certains cas, la composition en acides gras des E. C. et du mélange E.C.+G. par spectrophotométrie ultraviolette après isomérisation alcaline.

Taux des esters de cholestérol dans la lymphe. — Les colonnes figurant sur le schéma représentent les pourcentages d'E. C. (moyennes obtenues sur 5 ou 6 échantillons) par rapport aux lipides totaux en fonction des diverses graisses administrées.

En l'absence de cholestérol dans le régime, le taux des E. C. de la lymphe

est très faible (0,5 à 2,8 %), il est toutefois un peu plus élevé avec les graisses saturées (saindoux). L'adjonction de cholestérol au régime augmente ce taux, en particulier lorsque le régime contient des graisses désaturées : × 2 avec le saindoux, × 10 avec la trioléine, × 12 avec l'huile de noix. Le fait de remplacer dans le régime les glycérides par les A. G. qui les constituent, modifie peu les résultats.

Dans tous les cas, le taux des E. C. est toujours nettement inférieur à celui des glycérides, environ 10 fois moindre.

Composition en A. G. des glycérides et esters de cholestérol de la lymphe en fonction de la nature des lipides du régime.

Nature des lipides du régime.	Glycérides						Esters de cholestérol					
	I. I. (*).	C_4.	C_3.	C_2.	Acide oléique.	Acides saturés.	I. I.	C_4.	C_3.	C_2.	Acide oléique.	Acides saturés.
Acide oléique...	76,3	0,5	2,5	9,1	56,9	31,0	60,0	0,0	2,5	9,5	39,9	48,1
Acide oléique + cholestérol...	77,6	0,6	1,1	12,2	55,0	31,1	65,2	0,0	1,0	20,3	28,6	50,1
Trioléine + cholestérol...	80,0	traces	3,3	11,9	54,8	30,0	58,3	0,0	2,2	14,4	28,6	52,3
A. G. libres de saindoux + cholestérol...	68,8	1,2	1,0	8,1	52,5	37,2	64,7	traces	traces	4,0	63,9	32,1
A. G. libres de l'huile de noix + cholestérol...	124,5	traces	10,3	32,1	42,7	14,9	79,5	0,1	0,9	16,8	51,3	30,9
Huile de noix + cholestérol...	124,1	traces	11,2	33,3	37,0	28,5	78,5	0,0	0,8	23,3	37,9	38,0

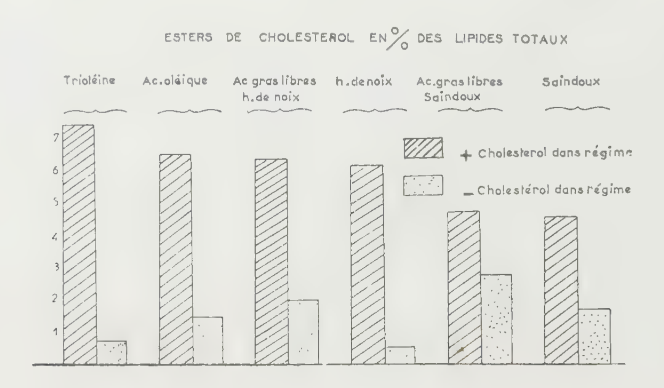
(*) I. I., indice d'iode des acides gras.

Le degré de désaturation des G. est nettement influencé par celui des graisses du régime, les valeurs les plus basses sont obtenues avec le saindoux, les plus élevées avec l'huile de noix. L'indice d'iode des E. C., par contre, varie relativement peu; il est toujours inférieur à celui des G. Les E. C. contiennent toujours une proportion plus élevée d'A. G. saturés que les G.

Avec le régime contenant cholestérol et A. G. de saindoux, les E. C. de la lymphe ont une teneur particulièrement élevée en acide oléique. Après administration d'huile de noix et de cholestérol, la composition en A. G. des G. et E. C. de la lymphe diffère sensiblement par le taux des triènes : présents à l'état de traces dans les E. C., ils représentent 10,3 % des A. G. des G. Quand le régime contient un seul type d'A. G. (acide oléique) sous forme libre ou estérifiée, en présence ou non de cholestérol, on trouve dans la lymphe à côté de cet acide d'autres A. G., saturés ou désaturés, dans la proportion de 40 % pour les G. et de 60 % pour les E. C.

Des recherches basées sur des bilans digestifs ([2]), ([3]) ont déjà montré

que l'absorption intestinale du cholestérol est plus importante si le régime comporte acide oléique ou graisses désaturées; nos résultats prouvent qu'effectivement le taux des E. C. dans la lymphe est plus élevé dans ces cas. On pourrait supposer que les A. G. désaturés favorisent l'estérification du cholestérol et par là même, son absorption. En effet, l'estérification *in vitro* du cholestérol, en présence de cholestérolestérase pancréatique, se fait de préférence avec les A. G. désaturés ([4]), ([5]). Mais, fait curieux, montré ici pour la première fois, les E. C. de la lymphe sont relativement saturés et leur composition en A. G. est peu influencée par la nature des graisses administrées, contrairement à ce qu'on constate pour les G.



Si l'on admet que les E. C. présents dans la lymphe thoracique sont principalement d'origine intestinale ([6]) il n'y aurait pas seulement répartition des A. G. ingérés entre les divers constituants lipidiques selon l'affinité des enzymes d'estérification et d'hydrolyse mis en jeu, mais les phénomènes seraient plus complexes. En effet, la constatation d'une « apparente dilution » de l'acide oléique dans les lipides de la lymphe, principalement dans les E. C., lorsque cet A. G. est administré seul dans le régime, donne à penser qu'il a subi des transformations métaboliques ou bien que des A. G. d'origine endogène sont intervenus.

Nos expériences montrent donc la complexité des interrelations métaboliques entre le cholestérol et les A. G. : en effet, s'il est généralement admis que les A. G. désaturés du régime font baisser le taux du cholestérol sérique, nous constatons un phénomène inverse au niveau de la lymphe; de même si le degré de désaturation des E. C. du sérum est élevé, celui des E. C. de la lymphe est par contre, relativement bas. Il serait intéressant de suivre le sort des molécules d'E. C. de la lymphe, de voir en particulier quelles relations métaboliques les unissent à ceux du foie et du sang, ces données permettraient sans doute de mieux comprendre l'influence des lipides du régime sur les lipides sanguins chez le sujet normal ou athéromateux.

(1) G. Clément, J. Clément et A. Louédec, *Arch. Sc. Physiol.*, **8**, 1955, p. 233-250.
(2) K. S. Kim et A. C. Ivy, *Amer. J. Physiol.*, **171**, 1952, p. 302-318.
(3) A. Pihl, *Acta Physiol. Scand.*, **34**, 1955, p. 197-205.
(4) L. Swell, D. F. Flick, H. Field Jr. et C. R. Treadwell, *Amer. J. Physiol.*, **180**, 1955, p. 124-128.
(5) G. Clément et J. Clément, *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1956, p. 336-339.
(6) B. Morris, *Quat. J. Physiol.*, **41**, 1956, p. 318.

(*Centre de Physiologie et Biochimie cellulaires, 16 bis, avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formation des produits secondaires de la fermentation alcoolique en fonction de l'alimentation azotée des levures.* Note (*) de MM. **Jean Ribéreau-Gayon**, **Émile Peynaud** et **Guy Guimberteau**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Lorsqu'on provoque la fermentation d'un milieu sucré de composition simple, contenant aux doses optimales tous les éléments et facteurs de croissance nécessaires au développement des levures, en leur offrant des régimes azotés de composition différente, on observe que la formation des produits secondaires est très variable suivant la nature de l'aliment azoté. La répartition quantitative des divers produits secondaires — d'une part glycérol (g), d'autre part acide acétique (a), acide succinique (s), butanediol-2.3 (b), éthanal libre (h) — est profondément modifiée, le bilan de ces produits restant cependant correct. Nous rappelons que ce bilan s'appuie sur le fait que, dans une fermentation strictement anaérobie ou avec des levures peu oxydatives, les produits secondaires sont issus de l'acide pyruvique de la fermentation glycéropyruvique de Neuberg et constituent en conséquence la contrepartie du glycérol; ce bilan se formule de la façon suivante en affectant chaque produit secondaire d'un coefficient tiré de l'équation chimique supposée de sa formation : $2a + 5s + b + h = \Sigma \leqq g$. Cette relation, d'abord hypothétique, a donné lieu à un très grand nombre de vérifications quantitatives (1) et les limites entre lesquelles elle reste valable ont été définies (2); elle est une vérification quantitative de l'équation de Neuberg.

Le tableau rassemble les résultats analytiques les plus caractéristiques obtenus dans la fermentation anaérobie de 100 g de saccharose par une souche de *Saccharomyces ellipsoideus* en présence, individuellement ou simultanément, de onze aminoacides différents ou de sels ammoniacaux; les chiffres sont des millimolécules par litre. Le sulfate d'ammonium et les acides aminés étaient introduits à la dose de 2 g/l.

Les fermentations avec la thréonine, la leucine, l'isoleucine, la phénylalanine, la méthionine, l'histidine, le tryptophane conduisent exactement

aux mêmes résultats que ceux indiqués pour l'asparagine. La formation des produits secondaires est avec ces aminoacides très faible : une proportion de 5 % seulement du sucre subit alors la fermentation glycéropyruvique au lieu de 8 à 13 % dans les fermentations normales. Les autres sources azotées étudiées augmentent plus ou moins ce taux, ce qui se traduit par la formation de davantage de glycérol et par une production plus forte de l'un ou de l'autre des produits secondaires. Lorsque la valine est seule utilisée, il se forme davantage d'acide acétique qu'avec les aminoacides précédents. Il en est de même avec l'arginine, qui laisse également davantage d'éthanal libre dans le milieu et augmente fortement le taux de butanediol-2.3. La cystine permet aux levures d'accroître à la fois la formation d'acide acétique et d'acide succinique. Enfin l'utilisation d'azote ammoniacal, substance azotée la plus assimilable par les levures, augmente toujours beaucoup l'acide acétique et le butanediol-2.3. Tout se passe comme si les substances azotées les plus efficaces pour le développement des levures permettaient en même temps la formation la plus importante de produits secondaires. Ce comportement s'explique aisément : on peut penser qu'une certaine richesse, qualitative et quantitative, en substances azotées est une des conditions requises pour la formation optimale des enzymes qui sont à l'origine des réactions de formation des produits secondaires. Nous avions déjà montré que la présence de facteurs de croissance (vitamines) est nécessaire à la synthèse des enzymes impliquées dans ces réactions et que leur carence se traduit, comme celle des aminoacides, par des perturbations profondes dans la formation des produits secondaires ([3]).

Substances azotées du milieu de fermentation :	*g.*	*a.*	*s.*	*b.*	*h.*	Σ.	$\frac{\Sigma}{g}$.
Asparagine	**29**	3,0	3,7	1,6	3,0	**29**	1,00
Valine	**35**	6,2	3,8	1,8	2,2	**35**	1,00
Arginine	**40**	5,3	3,8	4,2	5,7	**39**	0,97
Cystine	**43**	5,2	5,5	1,8	2,7	**42**	0,97
Sulfate d'ammonium	**50**	10,3	3,5	5,0	4,6	**48**	0,96
Onze acides aminés	**57**	10,2	6,2	2,0	2,8	**56**	0,97
Onze acides aminés + sulfate d'ammonium	**57**	13,7	4,0	5,6	1,8	**55**	0,96

On observe ainsi que l'arginine, l'azote ammoniacal jouent un rôle essentiel dans la synthèse acétoïnique, tandis que la cystéine et le mélange complet des acides aminés assurent une formation plus importante d'acide succinique. Le taux d'acide acétique est élevé pour le mélange d'acides aminés, surtout en présence de sulfate d'ammonium.

En résumé, nos résultats analytiques montrent une relation très nette

entre la formation des produits secondaires de la fermentation alcoolique et la nature de l'alimentation azotée fournie aux levures. Ce sont les formes les plus assimilables qui donnent généralement les taux les plus élevés de ces produits parce qu'en même temps qu'une bonne croissance des levures, et certainement pour les mêmes raisons, ils assurent un équipement enzymatique complet des cellules. D'une façon plus précise, nous montrons que les taux des produits formés sont en relation avec la nature des aminoacides présents, ce qui permet de prévoir dans quelles réactions et dans la formation de quelles enzymes ces divers aminoacides sont impliqués.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) L. Genevois, E. Peynaud et J. Ribéreau-Gayon, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 693; **224**, 1947, p. 762 et 1388; **226**, 1948, p. 126 et 439; **227**, 1948, p. 227; **229**, 1949, p. 479 et 777; M. Lafon, *ibid.*, **238**, 1954, p. 847.

(2) M. Lafon, *Thèse Sciences*, Bordeaux, 1955.

(3) J. Ribéreau-Gayon, E. Peynaud et M. Lafon, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1549.

(*Station agronomique et œnologique de Bordeaux.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité comparée de l'acide borique et de quelques acides arylboriques pour le Rat et la Souris.* Note (*) de M. **Fernand Caujolle**, Mme **Yvette Gout-Tarbouriech** et M. **Robert Gout**, présentée par M. René Fabre.

La Souris est moins sensible que le Rat à l'injection intrapéritonéale d'acide borique (peu toxique), d'acide phénylborique, d'acide *o*- et *p*-anisyl et d'acide *o*- et *p*-tolylborique. Les acides arylboriques sont faiblement agressifs, à l'exception de l'acide orthotolylborique. Tous les produits essayés ont été administrés en une injection unique, en milieu aqueux isotonique, à pH ≠ 8.

L'acide phénylborique et certains de ses dérivés méthylés ou méthoxylés présentent un intérêt biologique multiple (1), (2) qui appelle des déterminations systématiques de toxicité. Nous avons effectué ces déterminations sur des souris blanches (de 20 ± 2 g) et des rats blancs (de 180 à 200 g); les souris provenaient de géniteurs fournis par le Centre de sélection de Gif-sur-Yvette (C. N. R. S.) et les rats appartenaient à l'espèce *Rattus norvegicus* Berkenhout. Les produits essayés ont été injectés par voie intrapéritonéale, en solutions isotoniques ajustées à pH 8 ($\pm$ 0,2) avec de la soude. Les animaux ont été mis en observation pendant 90 jours après l'injection unique de substance, qu'ils recevaient aseptiquement. Les essais, ayant nécessité 1000 souris et 700 rats, ont été poursuivis pendant 18 mois, ce qui a imposé la multiplication des lots témoins et le recours à des animaux issus d'élevages différents (mais relevant de géniteurs initiaux identiques).

Afin de ne pas être privé d'un point de référence pouvant être utile, nous avons également déterminé, suivant le même protocole expérimental, la toxicité de l'acide borique.

L'intoxication par le borate de sodium est silencieuse chez le Rat; elle se caractérise au contraire chez la Souris, surtout aux fortes doses, par des phases d'agitation avec tremblements généralisés, hyperexcitabilité (les yeux sont exorbités), catatonus de la queue; quelques crises toniques peuvent survenir (avec extension forcée des pattes), à ces phases de paralysie spasmodique peuvent s'ajouter des crises motrices (tonneau). Le phénylborate de sodium peut, à la fois chez le Rat et la Souris, déterminer un état pseudocomateux, entrecoupé de tremblements et de soubresauts. Les tolylborate et anisylborate de sodium déterminent une résolution musculaire rapide et complète, la mort survenant en état de paralysie flasque.

Les temps de crise sont régulièrement plus longs pour la Souris que pour le Rat.

Les tableaux I et II réunissent les résultats obtenus (quantités exprimées en grammes par kilogramme d'animal).

TABLEAU I. — *Souris.*

	Échéance de 24 h.			Échéances distales.		
Nature de la substance étudiée.	Dose maximume jamais mortelle.	DL 50 (Kaerber et Behrens).	Dose minimume toujours mortelle.	DL 50 limite (indice d'agressivité).	Dose infra-léthale.	temps de crise (jours).
Acide borique..........	1,00	2,21	3,00	2,10	1,00	15
» phénylborique....	0,325	0,542	0,600	0,480	0,325	8
» orthotolylborique.	0,288	0,371	0,461	0,302	0,173	8
» paratolylborique..	0,425	0,512	0,550	0,495	0,400	8
» orthoanisylborique.	0,450	0,575	0,650	0,552	0,400	8
» paraanisylborique.	0,650	0,750	0,850	0,710	0,500	15

TABLEAU II. — *Rat.*

	Échéance de 24 h.			Échéances distales.		
Nature de la substance étudiée.	Dose maximume jamais mortelle.	DL 50 (Kaerber et Behrens).	Dose minimume toujours mortelle.	DL 50 limite (indice d'agressivité).	Dose infra-léthale.	Temps de crise (jours).
Acide borique..........	1,00	1,42	1,80	1,38	1,00	2
» phénylborique....	0,200	0,246	0,300	0,235	0,200	2
» orthotolylborique.	0,046	0,072	0,092	0,067	0,035	5
» paratolylborique..	0,200	0,281	0,400	0,260	0,200	2
» orthoanisylborique.	0,200	0,361	0,400	0,351	0,200	4
» paraanisylborique.	0,400	0,557	0,650	0,500	0,300	6

Les indices d'agressivité ([3]), exprimés en millimolécules par kilogramme, sont réunis comparativement dans le tableau III.

TABLEAU III.

Indices d'agressivité (en mm par kilogramme).

Substance considérée.	Souris.	Rat.
Acide borique	33,90	22,25
» phénylborique	3,93	1,93
» orthotolylborique	2,22	0,49
» paratolylborique	3,64	1,94
» orthoanisylborique	3,63	2,39
» paraanisylborique	4,67	3,29

Il est permis de déduire des résultats rapportés trois conclusions, dont la validité se limite aux conditions expérimentales adoptées :

1° l'acide borique est relativement peu toxique; 2° l'acide orthotolylborique se distingue par son agressivité, surtout mise en évidence chez le Rat; 3° la Souris est nettement moins sensible que le Rat à tous les dérivés essayés, mais l'ordre d'agressivité de l'ensemble des produits étudiés demeure sensiblement le même pour le Rat et pour la Souris.

Sur un plan plus général, on retiendra que la position ortho conditionne une toxicité plus élevée que la position para pour les acides tolyl- et anisylboriques; cette remarque est à rapprocher des conclusions similaires que nous avons dégagées de l'étude des aldéhydes phtalique, isophtalique et téréphtalique (4) et montre que la prétendue règle de moindre toxicité des dérivés ortho, dans la série de trois isomères disubstitués *o*-, *m*-, *p*-, est loin d'être rigoureuse. On observera également que le pouvoir détoxicant du groupe méthoxy, du reste fort réduit, apparaît pour les deux couples considérés plus accusé en para qu'en ortho.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) F. CAUJOLLE et coll., *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1249; **228**, 1949, p. 1516; **230**, 1950, p. 1101; **231**, 1950, p. 1550.

(2) F. CAUJOLLE et coll., *Bull. Acad. Médecine*, **135**, 1951, p. 314; **138**, 1954, p. 267; **140**, 1956, p. 11.

(3) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Bull. Acad. Médecine*, **141**, 1957, p. 362.

(4) F. CAUJOLLE et coll., *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1933.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.*)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1959.

Problèmes et concepts de l'embryologie expérimentale, par Louis Gallien, in *L'Avenir de la science*, nouvelle série, n° 4. Paris, Gallimard, 1958; 1 vol. 23 cm.

Flore du Sahara septentrional et central, par Paul Ozenda. Préface par Henri Humbert. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1958; 1 vol. 24 cm.

Guillaume Grandidier (1873-1957), par Pierre Tardi. Extrait de l'*Annuaire du Bureau des Longitudes pour l'An* 1959. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 fasc. 19 cm.

Encyclopédie entomologique. XXXV. *Les Culicides du midi méditerranéen*, par Jean-A. Rioux. Paris, Paul Lechevalier, 1958; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Pierre-Paul Grassé).

Notulæ systematicæ. Tome XV, fasc. 3. *Contributions à l'étude de la flore de Madagascar et des Comores*, par Henri Humbert. Paris, Laboratoire de phanérogamie du Muséum national d'histoire naturelle, 1958; 1 fasc. 25 cm (présenté par M. Henri Humbert).

Problèmes d'organisation et de fonctions chez les bactéries et les virus, par Jean Barraud, Nicole Dumas, Paul Giroud, Claude Hannoun, Paul Hauduroy, Pierre Lépine, André-Romain Prévot, Roger Vendrely, publiés sous la direction de J.-André Thomas. *Exposés actuels de biologie cellulaire*. Paris, Masson, 1958; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Pierre-Paul Grassé).

60 *years of the Japan Society of mechanical engineers* 1897-1957. Tokyo, 1958; 1 vol. 25,5 cm.

Nuclear explosions and their effects. Revised and enlarged Edition, 1958. Delhi, The Publications Division.

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Institut astronomique de l'Université, *Catalogue général des étoiles variables* (*Obchtchii Katalog peremennykh zvezd*), par B. V. KuKarkin, P. P. Parenago, You I. Efremov, P. N. Kholopov. Tomes I et II. Moscou, Académie des Sciences de l'U. R. S. S., 1958; 2 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Université de Paris. Les conférences du Palais de la découverte. Série A. n° 242 : *Aspects de la mathématisation*, par Georges Bouligand. n° 243 : *Une mécanique ondulatoire en mécanique rationnelle*, par Jean Loiseau. n° 244 : *L'épuration extra-rénale*, par Maurice Dérot. n° 245 : *Associations d'organes et de tumeurs en culture* in vitro, par Étienne Wolff. Paris, 4 fasc. 18 cm.

Théorie des graphes et ses applications, par Claude Berge, in *Collection universitaire de mathématiques*. Paris, Dunod, 1958; 1 vol. 25 cm.

Fonctionnement et protection des réseaux de transport d'électricité. Leçons professées à l'École supérieure d'électricité, par PIERRE HENRIET. Préface de M. P. AILLERET. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 24 cm.

École normale supérieure. SÉMINAIRE HENRI CARTAN. 9e année : 1956-1957. *Quelques questions de topologie.* — SÉMINAIRE CLAUDE CHEVALLEY. 2e année : 1958. *Anneaux de Chow et applications.* Paris, Secrétariat mathématique, 1958; 2 fasc. multicopiés 27 cm.

Faculté des sciences de Paris. SÉMINAIRE DE THÉORIE DU POTENTIEL dirigé par MARCEL BRELOT et GUSTAVE CHOQUET. 1re année : 1957. — SÉMINAIRE PAUL DUBREIL, MARIE-LOUISE DUBREIL-JACOTIN et C. PISOT. 11e année : 1957-1958. *Algèbre et théorie des nombres*, vol. I et II. — SÉMINAIRE DE MÉCANIQUE ANALYTIQUE ET DE MÉCANIQUE CÉLESTE dirigé par MAURICE JANET. 1re année : 1957-1958. — Mathématiques approfondies. 1957-1958. *Fondements de la géométrie algébrique*, par CLAUDE CHEVALLEY. Paris, Secrétariat mathématique, 1958; 5 fasc. 27 cm.

La physique nucléaire au Palais de la Découverte. Paris, Librairie du Palais de la Découverte, 1958; 1 fasc. 15 cm.

Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor. *Catalogue général.* Paris, Blondel La Rougery, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Id. Expéditions antarctiques. Résultats techniques. nº S. II. 4. Terre Adélie 1950-1951. *Observations sur la glace de mer*, par FRANÇOIS TABUTEAU. Paris, 1956; 1 fasc. 26,5 cm.

Id. Résultats scientifiques. Nº S. V. *Les observations météorologiques de Port-Martin en Terre Adélie* 66° 49′ 04″ S-141° 23′ 39″ E-Altitude 14 m. Fasc. IV. *Conditions atmosphériques en surface et en altitude de février 1950 à janvier 1952. Résultats complémentaires*, par ROBERT LE QUINIO. Paris, Secrétariat d'État aux Travaux publics et à l'Aviation civile. Direction de la Météorologie nationale, 1956; 1 fasc. 31 cm.

Id. Résultats scientifiques. Nº S. III. 1. *Terre Adélie* 1951-1952. *Astronomie-Géodésie-Cartographie*, par PAUL PERROUD. Paris, Au Siège des Expéditions, 1955; 1 fasc. 31 cm.

Id. Résultats scientifiques. Nº S. II. 4. *Terre Adélie* 1950-1952. *Marées.* 1re partie. *Observations*, par FRANÇOIS TABUTEAU et MARIO MARRET. 2e partie. *Analyse et discussion des résultats*, par BERTRAND IMBERT. Paris, 1956; 1 vol. 31 cm.

Id. Résultats scientifiques. Nº S. V. *Les observations météorologiques en Terre Adélie* 1950-1952. *Analyse critique*, par ANDRÉ PRUDHOMME et BERNARD VALTAT. Paris, Secrétariat d'État aux Travaux publics et à l'Aviation civile. Direction de la Météorologie nationale, 1957; 1 vol. 31 cm.

Mesure de température dans l'Ice-Cap du Groenland, par J.-C. HEUBERGER, in Revue *Geofisica Pura e applicata*, Milano, vol. 34, 1956; 1 tirage à part, 24 cm.

Extrait des *Annales de géophysique.* Tome II, nº 4, 1955 : *Rapports scientifiques des Expéditions polaires françaises*, nº N. IV. I. *Étude microphotographique de brouillards, neige et chasse-neige sur l'Inlandsis groenlandais*, par O. LAUER, P. PLUVINAGE, G. TAYLOR. Tome 12, fasc. 2, 1956 : *Rapports scientifiques des expéditions polaires françaises*, nº S. IV. 1. *La température de l'air dans les premiers mètres au-dessus de l'Inlandsis groenlandais*, par P. PLUVINAGE, G. TAYLOR. Tome 12, fasc. 4, 1956. *Rapports scientifiques des expéditions polaires françaises*, nº S. IV. 4. *The Heat*

economy of the Southern Ocean a sampling study, by UWE RADOK. Tome 13, n° 1. 1957. *Rapports scientifiques des expéditions polaires françaises*, n° N. II. 3. *Note sur un phénomène électrique observé dans un puits de glace sur l'Inlandsis groenlandais*, par JEAN MARTIN. Tome 13, n° 4, 1957. *Rapports scientifiques des expéditions polaires françaises*. SV. *L'évolution hivernale du temps sur le littoral de la Terre Adélie*, par A. PRUDHOMME et B. VALTAT. 5 fasc. 27 cm.

Actualités scientifiques et industrielles. 1247. Expéditions polaires françaises. IX. *Études de glaciologie en Terre Adélie 1951-1952*, par FRITZ LOEWE. N° 1248. X. *Enquête sur les gelures à propos des observations de la 1re expédition antarctique française en Terre Adélie 1948-1951*, par J. SAPIN-JALOUSTRE. Paris, Hermann et Cie, 1956; 2 vol. 26 cm.

(*A suivre*).